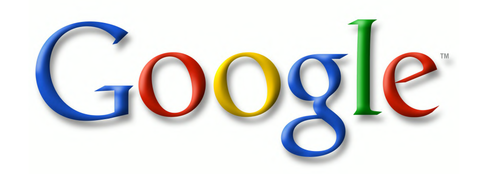




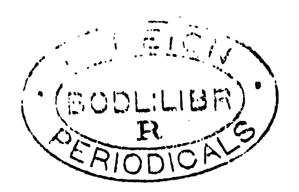
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1882.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LES

MATIÈRES ALBUMINOÏDES;

PAR M. BLEUNARD.

Ce travail, entrepris au Collège de France, dans le laboratoire de M. Schützenberger, a eu un double but: celui d'étendre à un plus grand nombre de matières protéiques les résultats déjà acquis pour les corps les plus importants de ce groupe, et de chercher à préciser la nature chimique ainsi que la constitution de quelques-uns d'entre eux, notamment des acides amidés désignés sous le nom de *glucoprotéines*, corps résultant de l'hydratation des matières albuminoïdes. Cette étude des glucoprotéines jettera, nous l'espérons, un nouveau jour sur les phénomènes qui ont lieu pendant l'hydratation des matières protéiques et servira d'échelon pour atteindre plus tard la synthèse de ces corps azotés.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde gratitude à mon maître, dont les bienveillants conseils n'ont pas cessé de soutenir mes efforts.

Nous avons divisé ce Mémoire en deux Parties : la pre-

mière contient les travaux exécutés sur le dédoublement des matières albuminoïdes sous l'influence de l'hydrate de baryte. Elle est elle-même divisée en plusieurs Chapitres comprenant l'étude :

1° De la corne de cerf;

2° De l'ichtyocolle, l'osséine et la chondrine;

3° De la laine;

4° De la légumine;

5° De la levure de bière;

6° De l'ivoire et de la corne du sabot de cheval.

L'ichtyocolle, l'osséine, la chondrine et la laine ont déjà fait, de la part de M. Schützenberger, l'objet de plusieurs publications dans lesquelles n'étaient signalés que les résultats généraux. M. Schützenberger ayant mis à ma disposition les matériaux de ses premières études, j'ai complété ces recherches commencées et je publie ici le détail des travaux exécutés sur ces quatre substances.

La seconde Partie est intitulée : *Étude sur les produits de dédoublement des matières albuminoïdes*, et comprendra deux Chapitres :

1° Action du brome sur les glucoprotéines et sur la leucéine, $C^8H^{16}Az^2O^5$ ou $2(C^4H^7AzO^2)+H^2O$;

2° Étude de l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$.

PREMIÈRE PARTIE.

DÉDOUBLEMENT DES MATIÈRES ALBUMINOIDES SOUS L'ACTION DE L'HYDRATE DE BARYTE.

INTRODUCTION.

Nous avons suivi dans l'étude des matières albuminoïdes la méthode inaugurée depuis quelques années par M. Schützenberger dans son travail sur l'albumine du blanc

d'œuf [1]. Nous ne ferons pas connaître ici les détails des expériences; nous avons préféré les décrire dans le Chapitre I, au moment où nous ferons l'étude de la corne de cerf. Mais nous croyons devoir résumer brièvement les principaux résultats auxquels M. Schützenberger est arrivé dans son travail sur l'albumine de l'œuf. Le lecteur pourra ainsi mieux comprendre les développements qui vont suivre, car nous ne ferons pour ainsi dire que répéter avec d'autres matières albuminoïdes les expériences déjà faites avec l'albumine de l'œuf et généraliser pour tout un groupe de corps azotés les résultats précédemment acquis pour l'un d'eux.

C'est en étudiant l'action de l'hydrate de baryte à haute température sur les matières albuminoïdes que M. Schützenberger a découvert une méthode expérimentale qui permet de transformer intégralement en principes cristallisés, ou au moins définis, une classe de corps qui avaient jusqu'ici échappé à une investigation complète. Tous les alcalis sont susceptibles de dédoubler de la même façon les matières protéiques, mais la baryte seule se laisse isoler facilement une fois le dédoublement effectué. Les autres alcalis restent au contraire combinés avec les produits de dédoublement, et il est impossible d'en extraire des corps nettement définis.

L'albumine, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte à haute température, se dédouble en deux séries distinctes de composés.

Dans la première série entrent l'ammoniaque, les acides carbonique, oxalique et acétique, dont les rapports de quantité satisfont à deux lois très simples. Les acides acétique et oxalique sont en quantités équivalentes, et à chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondent deux molécules d'ammoniaque. On peut

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 289.

déduire de ces deux lois, relativement à la nature des éléments qui se décomposent par hydratation en ammoniaque et acides, un assez grand nombre d'hypothèses qui n'ont pas encore été vérifiées jusqu'ici par l'expérience. Il nous suffira de dire, par exemple, que les choses se passent comme s'il y avait décomposition de l'urée ou de la cyanamide et de l'oxamide, ainsi que de la tartramide :

$$CH^4Az^2O + H^2O = CO^2 + 2AzH^3,$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + 2H^2O = C^2H^2O^4 + 2AzH^3,$$
$$C^4H^8Az^2O^4 + 2H^2O = C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 + 2AzH^3.$$

Mais nous ne pouvons pas nous appesantir sur ces réactions et d'autres semblables, qui ne sont encore qu'hypothétiques.

Nous ne ferons que signaler d'autres produits, tels que le pyrrol et des composés sulfurés, dont les quantités sont si faibles que l'on peut les négliger dans des réactions de ce genre. Nous n'en tiendrons pas compte dans nos études.

La seconde série, de beaucoup la plus importante, celle qui constitue la presque totalité des produits de dédoublement, comprend plusieurs classes d'acides amidés dont nous allons dire quelques mots. Les acides amidés les plus nombreux appartiennent aux leucines, aux leucéines et aux glucoprotéines, dont les formules générales sont :

Pour les leucines.......... $C^mH^{2m+1}AzO^2$,
Pour les glucoprotéines..... $C^nH^{2n}AzO^2$.

Quant aux leucéines, M. Schützenberger leur assigne la formule générale $C^pH^{2p-1}AzO^2$. Nous rencontrerons également dans le cours de ces recherches d'autres composés amidés, de formule générale $C^qH^{2q}Az^2O^5$, que l'on peut considérer comme résultant de la fixation d'une molécule d'eau sur deux équivalents du corps $C^pH^{2p-1}AzO^2$,

$$C^qH^{2q}Az^2O^5 = 2C^pH^{2p-1}AzO^2 + H^2O$$

($q = 2p$). Il ne semblerait cependant pas y avoir de relation entre ces deux séries d'acides amidés. Les premiers sont cristallisés, n'absorbent pas le brome, et M. Schützenberger les considère comme des mélanges de tyroleucine et de leucines. On a, par exemple,

$$2(C^6H^{11}AzO^2) = C^7H^{11}AzO^2 + C^5H^{11}AzO^2.$$

Les seconds sont au contraire amorphes, absorbent le brome avec facilité et nous les verrons jouer un rôle capital dans la constitution des matières albuminoïdes.

Les autres séries d'acides amidés n'entrent qu'en très faibles proportions dans le mélange.

Le résultat final est que l'albumine fixe autant de molécules d'eau qu'elle contient d'atomes d'azote. Une partie de cette eau sert à transformer certains groupements d'une importance secondaire en ammoniaque et acides carbonique, oxalique et acétique. On peut admettre qu'il se fixe sur ces groupements autant de molécules d'eau qu'il y a de molécules d'ammoniaque mises en liberté. La majeure partie de l'eau vient se fixer sur un noyau semblable pour toutes les matières albuminoïdes et transforme ce noyau en un mélange d'acides amidés. Mais l'hydratation de ce noyau se ferait en deux temps distincts. Dans le premier temps, le noyau de formule $x(C^mH^{2m-4}Az^2O^2)$ n'absorberait qu'un nombre de molécules d'eau égal à la moitié du nombre des atomes d'azote contenus dans ce noyau,

$$x(C^mH^{2m-4}Az^2O^2) + xH^2O = x(C^mH^{2m-2}Az^2O^3).$$

Dans le second temps, ce nouveau noyau absorbe un même nombre de molécules d'eau et se transforme en un mélange d'acides amidés,

$$x(C^mH^{2m-2}Az^2O^3) + xH^2O = x(C^mH^{2m}Az^2O^4).$$

On doit en conclure que l'albumine est un composé imidé que l'hydratation transforme en un mélange de corps amidés.

Si la température à laquelle l'hydratation s'opère n'est pas trop élevée, le mélange des corps amidés est formé presque exclusivement de glucoprotéines. Si la température s'élève davantage, le mélange est formé de leucines et de leucéines.

Voilà, résumés en quelques mots, les résultats les plus saillants auxquels M. Schützenberger est arrivé dans son important travail sur l'albumine de l'œuf et qu'il a généralisés pour les autres matières protéiques.

Nous allons répéter le même travail avec de nouvelles matières albuminoïdes et tâcher d'en déduire des lois générales.

CHAPITRE I.

CORNE DE CERF.

La corne de cerf qui a servi dans ces expériences est réduite à l'état de poudre et dégraissée à la benzine. On traite ensuite cette poudre par un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau pour dissoudre les matières minérales, carbonate et phosphate de chaux, que la corne de cerf contient en abondance (plus de 50 pour 100). Après ce traitement à l'acide chlorhydrique et un lavage à l'eau, la matière organique contenue dans la corne de cerf se présente sous l'aspect d'une masse gélatineuse qu'une dessiccation à 120° transforme en une substance assez semblable à l'albumine desséchée. La corne de cerf ainsi purifiée est traitée de la manière suivante :

On met dans un autoclave en fonte 100^{gr} de corne avec 300^{gr} d'hydrate de baryte exempt de carbonate, on ajoute de l'eau chaude de manière à remplir les deux tiers du cylindre et l'on mélange le tout de façon à obtenir une masse bien homogène. Cette dernière condition est nécessaire pour qu'une partie de la corne n'échappe pas à la réaction, sinon il se formerait au fond du vase une croûte que la baryte ne pénétrerait pas. Le mélange est

chauffé à la température de 150° dans un bain d'huile pendant quarante-huit heures.

Le contenu de l'autoclave refroidi est versé dans un grand matras à fond plat et l'on porte le liquide à l'ébullition sur un bain de sable. La vapeur d'eau et les gaz qui se dégagent sont recueillis dans deux flacons, l'un vide, l'autre contenant une dissolution d'acide chlorhydrique. On arrête l'ébullition lorsque le quart environ du liquide a passé à la distillation; on est certain alors que toute l'ammoniaque est condensée dans les deux flacons. On réunit le contenu de ces deux flacons, et il ne reste plus qu'à doser l'ammoniaque qui s'y trouve à l'état de chlorhydrate. On peut employer deux méthodes, la précipitation sous forme de chloroplatinate d'ammoniaque ou la méthode de M. Boussingault, qui consiste à chasser l'ammoniaque de sa solution dans l'acide chlorhydrique au moyen de l'hydrate de baryte et à recueillir le gaz ammoniac dans une dissolution titrée d'acide sulfurique.

Le contenu du ballon encore chaud est rapidement jeté sur un filtre et la partie insoluble restée sur ce filtre lavée à l'eau chaude. On obtient ainsi un liquide A et une poudre insoluble B. La poudre B est presque complètement composée de carbonate et d'oxalate de baryte. On dissout ces deux corps dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'oxalate de baryte au moyen de l'ammoniaque. Il est nécessaire de purifier cet oxalate de baryte, en le faisant bouillir avec du carbonate de soude, et de doser l'acide oxalique dans l'oxalate de soude formé sous forme d'oxalate de chaux. Quant à l'acide carbonique, on le dose, soit en précipitant le chlorure de baryum dans la solution chlorhydrique débarrassée d'oxalate de baryte par l'ammoniaque au moyen du carbonate de soude, soit, ce qui est de beaucoup préférable, en dosant directement l'acide carbonique contenu dans la poudre B, en chassant cet acide carbonique par l'acide chlorhydrique.

Le liquide A est soumis à un courant prolongé d'acide

carbonique qui précipite la majeure partie de la baryte tenue en dissolution; malheureusement, le carbonate de baryte ainsi formé retient toujours, malgré des lavages prolongés à l'eau chaude, 3 ou 4 pour 100 de matière organique qu'il est nécessaire d'enlever. On arrive à ce résultat en transformant exactement ce carbonate de baryte en sulfate de baryte, ce qui est une opération longue et fastidieuse.

La matière organique reste alors en dissolution. La liqueur, filtrée après précipitation du liquide A par l'acide carbonique, contient encore de la baryte que l'on précipite exactement par l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte. Il est intéressant de peser ce sulfate de baryte, qui donne en équivalent de base la quantité d'acides amidés forts contenus dans la liqueur. Ce dernier liquide filtré, réuni à la dissolution qui contient les quelques centièmes de matière organique entraînée avec le carbonate de baryte, est évaporé à siccité dans le vide, et les eaux de distillation soigneusement recueillies servent à doser l'acide acétique entraîné au moyen d'une solution titrée de soude. Quant au résidu parfaitement sec qui reste au fond du ballon, on le pèse par différence de poids entre le ballon plein et le ballon vide. C'est ce résidu que nous appellerons *résidu fixe* ou *masse totale*.

Ces traitements successifs donnent pour la corne de cerf, dans le cas qui nous occupe :

Poids de la poudre insoluble	$24^{gr},0$
Carbonate de baryte	$9^{gr},4$
Oxalate de baryte	$8^{gr},0$
Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, composée de sels minéraux et de matière grasse	$6^{gr},6$
Acide sulfurique normal neutralisé par l'ammoniaque, pour 10^{gr} de matière	$15^{cc},8$
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	$20^{cc},0$
Sulfate de baryte	$21^{gr},0$
Masse totale	$95^{gr},0$

Ce qui donne, en centièmes:

Ammoniaque	2,7
Acide carbonique	2,1
Acide oxalique	3,2
Acide acétique	1,2

L'analyse de la masse totale donne les résultats suivants :

Matière.				
0,372	CO^2	0,609	H^2O .. 0,251	
0,4235	CO^2	0,688	H^2O .. 0,283	
0,530	Az mesuré.	60^{cc}	$H = 773^{mm}$,	$t = 8°$.
0,646	Az mesuré.	$72^{cc},5$	$H = 773^{mm}$,	$t = 7°,5$.
1,057	Cendres...	0,004		

En centièmes, après correction des cendres :

C.........	44,8	44,5	»	»
H.........	7,52	7,45	»	»
Az.........	»	»	13,9	13,8
Cendres.....	0,37	»	»	»

Étude du résidu fixe. — La masse totale de la corne de cerf, complètement débarrassée de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique, évaporée à siccité dans le vide, se présente sous la forme d'une poudre brune pulvérulente et cristalline. On l'épuise par l'alcool bouillant à 90 pour 100, qui laisse un résidu insoluble A. La dissolution alcoolique abandonne par refroidissement un abondant dépôt cristallin B, qui se présente sous forme d'une poudre blanche et fort légère. Les eaux mères sont évaporées à siccité, de manière à laisser un résidu C.

Étude de A. — Le résidu insoluble A est traité par un mélange formé de 3 parties d'eau et de 1 partie d'alcool. Il reste une petite quantité de matière insoluble, à peine $\frac{1}{2}$ pour 100 du poids de la masse totale, que sa forme cristalline et le réactif de Millon prouvent être de la tyrosine.

On l'obtient à l'état de pureté en la dissolvant dans une dissolution chaude d'ammoniaque, décolorant par le noir animal, filtrant et laissant cristalliser par refroidissement. La tyrosine se présente alors sous forme d'un magma cristallin, formé de fines aiguilles enchevêtrées parfaitement blanches.

La dissolution alcoolique successivement concentrée fournit deux cristallisations sous forme de lamelles blanches et nacrées. Ces deux cristallisations sont réunies et redissoutes dans l'eau, puis la dissolution aqueuse est concentrée de manière à fournir quatre cristallisations successives dont voici les analyses :

(a_1) Matière... 0,2305 CO^2... 0,453 H^2O... 0,200

En centièmes :

C................ 53,5
H................ 9,6

(a_2) Matière... 0,230 CO^2... 0,452 H^2O... 0,203

En centièmes :

C................ 53,5
H................ 9,8

(a_3) Matière... 0,348 CO^2... 0,678 H^2O... 0,280

En centièmes :

C................ 53,2
H................ 9,0

(a_4) Matière... 0,315 CO^2... 0,566 H^2O... 0,250

En centièmes :

C................ 49,0
H................ 8,8

La première de ces cristallisations représente un mé-

lange à équivalents égaux de leucine caproïque et de butalanine.

La formule $C^{11}H^{24}Az^2O^4 = C^6H^{13}AzO^2 + C^5H^{11}AzO^2$ exige en effet

C.	53,2
H	9,4

La troisième cristallisation est la glucoprotéine

$C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

C.	53,6
H	8,9

La seconde cristallisation est formée d'un mélange de la première et de la troisième. Quant à la dernière cristallisation, les résultats de l'analyse prouvent qu'elle est un mélange d'acide amidobutyrique et de glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

L'eau mère qui a déposé les cristaux que nous venons d'étudier se prend par une nouvelle concentration en une masse compacte.

On l'épuise par l'alcool bouillant à 90 pour 100, qui dissout la presque totalité de la masse; mais il faut se hâter de filtrer la dissolution alcoolique bouillante, car celle-ci abandonne par un léger refroidissement une abondante et volumineuse poudre blanche cristalline.

La partie insoluble dans l'alcool bouillant est du sucre de gélatine. Voici en effet son analyse :

Matière employée. 0,203 CO^2... 0,238 H^2O... 0,123

En centièmes :

		$C^4H^5AzO^4$.
C.	32,0	32,0
H	6,7	6,6

Le glycocolle est d'ailleurs toujours facile à reconnaître à sa saveur franchement sucrée et à sa forme cristalline en gros polyèdres craquant sous la dent.

La poudre blanche déposée par l'alcool en se refroidissant donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière.				
0,468	CO^2........	0,720	H^2O ...	0,2895
0,545	Az mesuré...	$69^{cc},2$	$H = 771^{mm},5$,	$t = 11°$;

d'où, en centièmes :

		$C^6H^{12}Az^2O^4$.
C..............	41,90	41,0
H..............	6,87	6,8
Az..............	15,4	15,9
O..............	»	»

Ces nombres répondent à la formule $C^6H^{12}Az^2O^4$. Cette glucoprotéine forme la plus grande partie de la masse totale, la moitié environ. Obtenue comme nous venons de le dire, elle se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, extrêmement légère, attirant facilement l'humidité, d'une saveur sucrée. Elle ne diffère pas sensiblement des autres glucoprotéines à équivalents plus élevés. Cette glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ est remarquable en ce qu'elle possède l'équivalent le moins élevé parmi les glucoprotéines isolées jusqu'ici. C'est la première fois qu'elle est signalée dans les produits d'hydratation des matières albuminoïdes sous l'influence de l'hydrate de baryte.

Enfin l'eau mère alcoolique qui a déposé la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ par refroidissement abandonne par évaporation une masse cristalline dont voici l'analyse :

Matière...	0,3485	CO^2...	0,518	H^2O...	0,229

En centièmes :

		$C^9H^{19}Az^3O^6$.
C..................	40,7	40,7
H..................	7,3	7,2

C'est un mélange de glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$, dominant avec de l'alanine $C^3H^7AzO^2$.

En résumé, le résidu A insoluble dans l'alcool bouillant est formé d'un mélange de glycocolle, d'alanine, d'acide amidobutyrique, de butalanine et de leucine caproïque, c'est-à-dire de leucines avec les deux glucoprotéines $C^{11}H^{22}Az^2O^4$ et $C^6H^{12}Az^2O^4$; mais c'est cette dernière glucoprotéine qui constitue presque à elle seule la totalité de ce mélange.

Étude de B. — Ces cristaux se présentent sous la forme d'une poudre cristalline entièrement semblable à la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$. L'analyse montre que cette poudre est la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$, homologue immédiatement supérieur de la glucoprotéine précédente :

Matière....	0,386	CO^2...	0,623	H^2O...	0,2605
Matière....	0,2125	CO^2...	0,343	H^2O...	0,143

En centièmes :

			$C^7H^{14}Az^2O^4$.
C...........	44,0	44,0	44,2
H..........	7,49	7,4	7,3

Étude de C. — La masse C se présente sous la forme d'une matière amorphe, fusible vers 100°. On l'épuise par l'alcool absolu froid, qui la dissout lentement en laissant un résidu cristallin insoluble.

Voici l'analyse de ce dépôt cristallisé :

Matière.... 0,468 CO^2... 0,8265 H^2O... 0,3425

En centièmes :

		$C^{17}H^{34}Az^4O^8$
C..................	48,2	48,3
H..................	8,1	8,05

C'est un mélange des deux glucoprotéines $C^8H^{16}Az^2O^4$ et $C^9H^{18}Az^2O^4$, car

$$C^{17}H^{34}Az^4O^8 = C^8H^{16}Az^2O^4 + C^9H^{18}Az^2O^4.$$

Quant à l'alcool mère, on l'évapore, et il reste une masse

jaunâtre, transparente, amorphe, fort avide d'humidité, fusible un peu avant 100° et qui se prend par refroidissement en une matière extrêmement dure.

Matière séchée à 120° :

Matière.				
0,4735	CO^2....	0,770	H^2O....	0,327
0,527	Az trouvé	$54^{cc},4$	$H = 758^{mm}$,	$t = 9°$.

En centièmes :

		$2(C^4H^7AzO^2) + H^2O = C^8H^{16}Az^2O^5$.
C...............	44,3	43,6
H..............	7,6	7,3
Az..............	12,4	12,7

Ce corps, qui forme environ les $\frac{15}{100}$ de la masse totale, a pour formule $C^8H^{16}Az^2O^5$. C'est la leucéine déjà trouvée par M. Schützenberger dans toutes les masses totales des matières protéiques soumises pendant longtemps et à une haute température à l'influence de l'hydrate de baryte.

Conclusions. — Pour établir une relation entre la composition de la corne de cerf purifiée et celle des produits de son dédoublement sous l'influence de l'hydrate de baryte, il est nécessaire de connaître exactement la composition de la corne. Voici les résultats fournis par l'analyse.

Matière.					
0,670	CO^2........	1,080	H^2O..	0,433	
0,765	CO^2........	1,232	H^2O..	0,471	
0,527	Az trouvé....	$69^{cc},5$	$H = 760^{mm},5$,		$t = 12°$.
0,561	Az trouvé....	$71^{cc},5$	$H = 760^{mm}$,		$t = 12°$.
2,604	Cendres.....	0,061			

En centièmes, après correction des cendres :

C.....	45,03	44,9	»	»
H.....	7,3	7,0	»	»
Az....	»	»	16,01	15,5
Cendres.	2,4	»	»	»

Il est nécessaire, dans ces analyses, de pulvériser la matière aussi finement que possible, surtout pour le dosage de l'azote. On n'a pas tenu compte du soufre.

Tous les résultats peuvent se résumer dans l'équation suivante :

$$C^{157}H^{302}Az^{47}O^{84} + 13H^2O$$
$$= 7AzH^3 + 2CO^2 + C^2H^4O^2 + 1,5C^2H^2O^4 + C^{150}H^{300}Az^{40}O^{85}.$$

Nous mettons en parallèle les résultats calculés avec cette équation et les résultats fournis par l'expérience

		Trouvé.	Calculé.
Corne de cerf.	C......	44,9-45,03	44,8
	H.	7,0- 7,3	7,1
	Az.....	15,5-16,01	15,5
Résidu fixe...	C......	44,5-44,8	44,8
	H.... .	7,45- 7,5	7,4
	Az.....	13,8-13,9	13,9

	Trouvé.	Calculé.
Ammoniaque	2,7	2,8
Acide carbonique....	2,1	2,06
Acide oxalique	3,2	3,4
Acide acétique	1,2	1,4
Poids du résidu fixe..	95	94,9

Nous voyons qu'il se passe dans l'action de l'hydrate de baryte sur la corne de cerf une action comparable à celle qui a lieu pour l'albumine. Sous l'influence de l'alcali, la matière albuminoïde s'hydrate, en donnant naissance à de l'ammoniaque et à des acides carbonique, oxalique, acétique, enfin à un mélange d'acides amidés. Les acides acétique et oxalique sont sensiblement en quantités équivalentes, et à chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondent deux molécules d'ammoniaque.

La masse totale a pour formule simplifiée

$$C^{7,5}H^{15}Az^2O^{4,25}.$$

Elle rentre donc bien dans la formule générale

$$C^nH^{2n}Az^2O^4.$$

L'excès d'oxygène est un peu supérieur à ce que la formule théorique exige; cela tient à la présence d'un corps de formule $C^8H^{16}Az^2O^5$, qui entre pour une part assez considérable dans la composition du résidu fixe de la corne de cerf.

Nous ferons remarquer que la quantité d'eau qui se fixe sur la corne de cerf est de beaucoup inférieure à celle qui intervient dans la même réaction faite avec l'albumine de l'œuf. On en conclut que la matière albuminoïde qui constitue la corne de cerf est plus hydratée que l'albumine de l'œuf. Nous reviendrons avec plus de détails sur ce sujet intéressant quand nous aurons étudié un plus grand nombre de substances albuminoïdes.

Enfin, la masse totale est formée principalement d'un mélange de leucines et de glucoprotéines dans lesquelles la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ entre pour la plus grande proportion. Les leucines sont toutes représentées, depuis le glycocolle jusqu'à la leucine caproïque, mais leur masse n'est pas très considérable. Les glucoprotéines sont également représentées depuis le terme $C^6H^{12}Az^2O^4$ jusqu'au terme supérieur $C^{11}H^{22}Az^2O^4$. Les plus abondantes sont les glucoprotéines en C^6 et C^7; les homologues supérieurs entrent dans une très faible proportion. Enfin la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ entre dans la proportion de 15 pour 100. L'expression

$$C^8H^{16}Az^2O^5 + C^8H^{18}Az^2O^4 + 5C^6H^{12}Az^2O^4 + C^7H^{14}Az^2O^4$$

représente assez exactement la composition de la masse totale dans ses caractères généraux. La glucoprotéine

$C^6H^{12}Az^2O^4$ représente 62 pour 100 de la masse totale, et la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ en représente 15 pour 100. Les leucines ont une expression moyenne $C^8H^{18}Az^2O^4$ et équivalent à la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$.

Remarquons l'absence presque totale de tyrosine et la grande proportion des termes homologues inférieurs des leucines et des glucoprotéines qui entrent dans la constitution de la masse totale de la corne de cerf.

CHAPITRE II.

I. — Ichtyocolle.

Opération A.

100gr d'ichtyocolle lavé à l'éther et séché à 120° sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte à 150° pendant quarante-huit heures. On trouve :

Sels barytiques insolubles	25gr,4
Oxalate et succinate de baryte	11,29
Carbonate de baryte	13,237
Sels insolubles dans l'acide chlorhydrique	0,650
Ammoniaque. — Poids de chloroplatinate correspondant à 10gr de matière	5,583
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	25cc
Sulfate de baryte	23gr,6

Ces nombres donnent, pour 100gr d'ichtyocolle,

Ammoniaque	3,49
Acide carbonique	2,9
Acide oxalique	4,3
Acide acétique	1,5

La masse totale, séchée à 140°, donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière...	0,3095	CO^2...	0,509	H^2O...	0,2055
Matière...	0,437	Acide sulf. normal neutralisé.	4cc,5		

En centièmes :

C................	44,83
H................	7,37
Az...............	14,44
O................	33,36

ce qui correspond exactement à la formule

$$C^{3,63}H^{7,15}AzO^{2,42}.$$

Étude de la masse totale. — La masse totale, épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100, laisse un résidu insoluble pesant 24^{gr}. Son analyse donne

Matière.... 0,2595 CO^2... 0,327 H^2O... 0,1615

En centièmes :

		$3C^2H^5AzO^2 + C^3H^7AzO^2$.
C............	34,4	34,4
H............	6,94	7,0

Ce résidu insoluble est composé d'un mélange de glycocolle et d'alanine avec excès de glycocolle.

Les eaux mères alcooliques sont concentrées. Elles abandonnent par refroidissement une abondante cristallisation B. Ces cristaux sont bien lavés à l'alcool froid, exprimés et séchés. L'alcool de lavage est réuni à l'eau mère alcoolique qui a déposé la cristallisation B. Les cristaux qui pèsent 9^{gr} sont épuisés par l'alcool ordinaire bouillant. Il reste un résidu *b* du poids de $1^{gr},8$ et une solution qui abandonne par refroidissement des mamelons isolés *b'*. La solution alcoolique évaporée à sec laisse un résidu *b''*.

Analyse de *b* :

Matière... 0,288 CO^2.... 0,3775 H^2O.... 0,177

En centièmes :

		$3C^2H^5AzO^2 + 2C^3H^7AzO^2$.
C............	35,74	35,7
H............	6,83	7,1

Analyse de *b'* :

Matière.... 0,240 CO^2.... 0,391 H^2O.... 0,177

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2 + C^4H^9AzO^4$.
C............	44,43	43,7
H............	8,19	8,3

Analyse de *b''* :

Matière..... 0,2655 CO^2... 0,524 H^2O... 0,217

En centièmes :

		$C^{11}H^{22}Az^2O^4$.
C............	53,82	53,6
H............	9,04	8,9

La cristallisation B est composée d'un mélange de glycocolle, d'alanine et d'acide amido-butyrique avec la glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

Les eaux mères de la cristallisation B sont évaporées à sec dans le vide. On épuise la masse sèche par l'alcool absolu bouillant. Il reste un résidu insoluble C, tandis que la solution alcoolique évaporée abandonne une masse D.

Étude de C. — Le résidu C pesant 21^{gr} est broyé et traité par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Il reste une masse cristalline insoluble *c*, du poids de 2^{gr},9; la solution alcoolique filtrée abandonne par refroidissement des mamelons abondants *c'* du poids de 4^{gr},5, et l'eau mère alcoolique évaporée à sec laisse un résidu *c''*.

Analyse de *c* :

Matière.... 0,3005 CO^2.... 0,445 Eau.... 0,208

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.
C............	40,3	840,4
H............	7,94	7,8

Les cristaux *c* sont constitués par de l'alanine pure.

Analyse de *c'* :

Matière....	0,2465	CO^2...	0,391	H^2O...	0,1745
Matière....	0,304	Acide sulf. normal saturé...			$3^{cc},2$

En centièmes :

C................	43,26
H................	7,86
Az................	14,73
O................	»

Cette analyse montre que les mamelons *c'* sont formés d'un mélange d'une leucine et d'une glucoprotéine. La quantité dont on dispose permet d'en faire une séparation. On y arrive en les épuisant par l'alcool bouillant à 90 pour 100. On obtient un résidu insoluble dans l'alcool et une solution alcoolique qui abandonne des cristaux par évaporation.

Analyse du résidu insoluble :

Matière....	0,2665	CO^2...	0,3895	H^2O...	0,183

En centièmes :

		$C^6H^7AzO^4$.	$C^4H^5AzO^4$.
C............	39,81	40,4	32,0
H............	7,63	7,8	6,6

C'est de l'alanine mélangée avec un peu de sucre de gélatine.

Analyse du résidu soluble :

Matière....	0,3435	CO^2....	0,663	H^2O...	0,268

En centièmes :

		$C^{10}H^{20}Az^2O^4$.
C............	52,64	51,7
H............	8,66	8,6

C'est la glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$.

Nous en concluons que *c'* est formé d'un mélange d'alanine et de glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$. Les nombres trouvés par l'analyse donnent à ce mélange la constitution $6C^3H^7AzO^2 + C^{10}H^{20}Az^2O^4$.

On a en effet :

	$6C^3H^7AzO^2$ $+C^{10}H^{20}Az^2O^4$.	Nombres trouvés.
C...............	43,8	43,26
H...............	8,1	7,86
Az...............	14,6	14,73

Le résidu *c''* épuisé par l'alcool absolu bouillant laisse une matière cristalline insoluble dont voici l'analyse :

Matière.... 0,279 CO^2.... 0,4145 H^2O... 0,193

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.
C...............	40,52	40,4
H...............	7,68	7,8

L'eau mère alcoolique évaporée fournit un résidu qui donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière..... 0,2435 CO^2... 0,475 H^2O... 0,195

En centièmes :

		$C^{11}H^{22}Az^2O^4$.
C...............	53,19	53,6
H...............	8,89	8,9

c'' est donc formé d'un mélange d'alanine et de glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

Le résidu C est formé d'un mélange d'alanine et des glucoprotéines $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ et $C^{11}H^{22}Az^2O^4$, avec des traces de glycocolle.

Étude de D. — La masse D est constituée par les portions de la masse totale les plus solubles dans l'alcool absolu. En voici l'analyse :

1° Matière séchée à 100° :

Matière...	0,295	CO^2....	0,4975	H^2O...	0,199
Matière...	0,1925	Acide sulf. normal neutralisé..			$2^{cc},9$

En centièmes :

C................	45,99
H...............	7,49
Az...............	11,80
O...............	34,72

2° Matière séchée à 150° :

Matière....	0,326	CO^2....	0,562	H^2O....	0,222
Matière....	0,400	Acide sulf. normal neutralisé.			$3^{cc},4$

En centièmes :

C................	47,0
H...............	7,55
Az...............	11,9
O...............	33,55

Ces deux analyses conduisent aux formules suivantes :

Pour le corps séché à 100°, $C^{4,5}H^{8,9}AzO^{2,5}$; pour le corps séché à 150°, $C^{4,6}H^{8,8}AzO^{2,4}$. Nous remarquerons que dans ces deux formules le rapport de l'hydrogène au carbone est inférieur à 2 et que le rapport de l'oxygène à l'azote est supérieur à 2. Le corps D contient donc des éléments appartenant à la famille des leucéines en même temps que des acides amidés plus riches en oxygène que les leucines, les leucéines et les glucoprotéines. Les deux formules précédentes sont très voisines de la formule

$$C^9H^{18}Az^2O^5.$$

Opération B.

Dans cette opération, les conditions de l'opération précédente ont été un peu modifiées. Sans changer les pro-

portions relatives d'ichtyocolle et d'hydrate de baryte, la température a été légèrement augmentée, 150° à 180°, et la durée de chauffe portée de deux à quatre jours.

L'étude de la masse totale conduit à des résultats voisins de ceux déjà trouvés dans l'opération précédente. Il semble seulement que les corps riches en oxygène augmentent dans une notable proportion. Nous allons résumer brièvement les résultats obtenus dans ce cas.

La masse totale est épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100, qui laisse un résidu insoluble pesant 25^{gr} et formé d'un mélange de glycocolle et d'alanine. La liqueur filtrée et concentrée laisse déposer des cristaux du poids de 19^{gr}. Nous nous bornerons à l'étude de cette cristallisation, les dernières eaux mères faisant l'objet d'une étude approfondie dans l'opération suivante.

Ces cristaux sont épuisés par l'alcool tiède à 90 pour 100, qui laisse une partie insoluble pesant 10^{gr} et une eau mère alcoolique. La partie insoluble est séparée par un traitement à l'alcool bouillant en deux portions, l'une insoluble dans l'alcool, la seconde soluble.

Analyse de la portion insoluble :

Matière.....	0,259	CO^2...	0,4035	H^2O...	0,175
Matière.....	0,291	Acide sulf. normal saturé....			3^{cc},1

En centièmes :

C................	42,4
H................	7,5
Az................	14,91

Ces nombres conduisent à la formule $C^{6,5}H^{14}Az^2O^4$.

Analyse de la portion soluble :

Matière.....	0,230	CO^2...	0,3815	H^2O...	0,167
Matière.....	0,311	Acide sulf. normal saturé....			3^{cc},1

En centièmes :

C.	45,23
H	8,0
Az.	13,9

Ces nombres conduisent à la formule $C^{7,5}H^{16}Az^2O^4$.

Les cristaux insolubles dans l'alcool tiède et pesant 10^{gr} sont donc formés d'un mélange de leucines et de glucoprotéines.

Quant à l'eau mère alcoolique, elle dépose, après concentration, des grumeaux caséeux blancs pesant $1^{gr},5$. Son analyse donne les nombres suivants :

Matière. . . .	0,373	CO^2. . .	0,6255	H^2O. . .	0,2355
Matière. . . .	0,358	Acide sulf. normal neutralisé. .			$2^{cc},9$

En centièmes :

C.	45,73
H	7,01
Az.	11,03

ce qui correspond à la formule $C^{4,8}H^{8,8}AzO^{2,8}$. Ces grumeaux caséeux contiennent donc un corps plus riche en oxygène que les leucines et les glucoprotéines et moins riche en hydrogène. Nous pouvons en retirer un mélange de leucines et de glucoprotéines par un traitement à l'alcool bouillant qui ne les dissout pas. Ce résidu donne en effet à l'analyse :

Matière. . .	0,2105	CO^2. . .	0,3445	H^2O. . .	0,1495
Matière. . .	0,2175	Acide sulf. normal neutralisé.			$2^{cc},1$

En centièmes :

C.	44,63
H	7,89
Az.	13,51

ce qui correspond à la formule $C^{3,7}H^{7,9}AzO^2$, mélange de leucines et de glucoprotéines.

L'eau mère alcoolique qui a déposé les grumeaux que nous venons d'analyser fournit, par une suite successive de concentrations, les trois cristallisations dont voici les analyses :

1° Matière....	0,290	CO^2...	0,527	H^2O...	0,2315
»	0,302	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},6

En centièmes :

C................	49,56
H................	8,87
Az...............	12,06

2° Matière....	0,229	CO^2...	0,3755	H^2O...	0,1615
»	0,264	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},5

En centièmes :

C................	44,72
H................	7,83
Az...............	13,25

3° Matière	0,244	CO^2...	0,4025	H^2O...	0,179
»	0,303	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},8

En centièmes :

C................	44,96
H................	8,15
Az...............	12,9

Ces nombres conduisent aux trois formules

$$C^{4,8}H^{10,4}AzO^{2,25}, \quad C^{3,9}H^{8,3}AzO^{2,3}, \quad C^4H^9AzO^{2,3}.$$

Ces trois cristallisations sont formées d'un mélange de leucines et de corps plus riches en oxygène que les leucines. Nous voyons en effet que le rapport de l'hydrogène au

carbone est supérieur à 2, ainsi que le rapport de l'oxygène à l'azote.

En résumé, les cristaux que nous venons d'étudier dans l'opération B sont constitués par un mélange de leucines, de glucoprotéines et de corps amidés du type $C^mH^{2m-1}AzO^3$ ou $C^nH^{2n-4}Az^2O^6$.

Opération C.

100gr d'ichtyocolle séché à 120° après lavage à l'éther sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte pendant quatre jours à 160°.

Sels barytiques insolubles	gr 24,7
Carbonate de baryte	11,33
Oxalate de baryte	12,8
Chloroplatinate d'ammoniaque pour 10gr de matière.	5,55
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	32cc,4
Sulfate de baryte	23gr,25

Ce qui donne en centièmes :

Ammoniaque	3,48
Acide carbonique	2,51
Acide oxalique	4,90
Acide acétique	1,94

Analyse de la masse totale :

Matière.				
0,350	CO^2	0,5395	H^2O	0,2296
0,289	CO^2	0,444	H^2O	0,191
0,494	Az mesuré.	60cc,8	H = 754mm,	t = 11°,5.

En centièmes :

C	42,03	41,90	»
H	7,28	7,34	»
Az	»	»	14,49
O	»	»	»

Poids de la masse totale, 98gr.

La masse totale est traitée par l'alcool bouillant à 90 pour 100; on obtient un résidu du poids de 18 pour 100 de la masse totale, composé d'un mélange de glycocolle et d'alanine. Voici en effet les nombres donnés par son analyse :

Matière.... 0,237 CO^2... 0,299 H^2O... 0,1445

En centièmes :

		$C^2H^5AzO^2$.	$C^3H^7AzO^2$.
C........	34,4	32,0	40,45
H........	6,7	6,6	7,86

L'eau mère alcoolique est distillée à siccité et le résidu est repris par l'alcool absolu froid. On obtient ainsi une partie insoluble *a* et une eau mère alcoolique *b*. Le résidu *a* traité par l'alcool bouillant à 90 pour 100 se fractionne en trois produits principaux, tyrosine et corps cristallins, qui sont de l'acide amidobutyrique et de la leucéine $C^6H^{11}AzO^2$.

1° Matière... 0,2115 CO^2... 0,3575 H^2O... 0,168

En centièmes :

		$C^4H^9AzO^2$.
C........	46,09	46,6
H........	8,82	8,7

2° Matière... 0,301 CO^2... 0,6045 HO^2... 0,2245

En centièmes :

		$C^6H^{11}AzO^2$.
C........	54,7	55,8
H........	8,3	8,5

L'eau mère alcoolique *b* abandonne par évaporation un corps sirupeux, fusible au-dessous de 100°. Cette masse sirupeuse, séchée à 100°, donne à l'analyse :

Matière... 0,387 CO^2...... 0,651 H^2O.... 0,253
» ... 0,410 Acide sulf. normal neutralisé.... 3^{cc},3

En centièmes :

C................	45,87
H	7,2
Az...............	11,2
O	»

Ce corps peut être purifié par un traitement à l'éther, dans lequel il est insoluble. Après deux lavages à l'éther, son analayse donne les nombres suivants :

Matière.	0,388	CO^2.....	0,6225	H^2O....	0,263
»	0,392	Az mesuré.	$41^{cc},4$	$H = 767^{mm}$,	$t = 12°$.

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^5$.
C........	43,75	43,6
H........	7,53	7,3
Az.......	12,64	12,7

Ce corps sirupeux a pour formule $C^8H^{16}Az^2O^5$ [1]. En le chauffant à 150°, on lui fait perdre une partie de son eau. Voici en effet les nombres obtenus dans ce cas :

Matière...	0,369	CO^2...	0,656	H^2O...	0,235
» ...	0,536	Acide sulf. normal neutralisé..			$5^{cc},2$

En centièmes :

		$C^4H^7AzO^2$.
C.......	48,42	47,52
H.......	7,07	6,93
Az......	13,58	13,8

Or

$$2\,(C^4H^7AzO^2) = C^8H^{16}Az^2O^5 - H^2O.$$

On voit donc que le corps $C^8H^{16}Az^2O^5$ perd une molécule d'eau en passant de 100° à 150°.

---

[1] Tous ces résultats relatifs au corps $C^8H^{16}Az^2O^5$ ont été publiés par M. Schützenberger; mais, vu l'importance que ce composé va prendre dans la seconde Partie de ce Mémoire, nous avons cru devoir insister sur sa préparation et sa purification.

Ce corps $C^8H^{16}Az^2O^5$ entre pour plus de la moitié dans la constitution de la masse totale.

II. — Osséine.

L'osséine qui a servi dans ces expériences est lavée à la benzine, traitée par l'acide chlorhydrique et séchée à 120°.

83gr,5 d'osséine sont chauffés avec trois parties d'hydrate de baryte pendant quatre jours à 160°. On trouve :

	gr
Sels barytiques insolubles	22,23
Oxalate de baryte	8,24
Carbonate de baryte	11,71
Chloroplatinate d'ammoniaque pour 10gr de matière.	5,34
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	20cc
Sulfate de baryte	16gr,49

Ce qui donne, en centièmes :

Ammoniaque	3,35
Acide carbonique	3,1
Acide oxalique	3,6
Acide acétique	1,5

La masse totale donne à l'analyse les nombres suivants, masse totale séchée à 140° :

Matière ...	0,423	CO^2...	0,718	H^2O...	0,2785
» ...	0,3345	CO^2...	0,574	H^2O...	0,229
» ...	0,387	Acide sulf. normal neutralisé.			3cc,9

En centièmes :

C	46,29	46,7	»
H	7,31	7,6	»
Az	»	»	14,1

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{3,9}H^{7,6}AzO^2.$$

La masse totale est épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Le résidu insoluble est analysé :

Matière... 0,2465 CO^2... 0,3425 H^2O... 0,159

En centièmes :

		$C^2H^5AzO^2 + 2C^3H^7AzO^2$.
C...........	38,0	37,9
H..........	7,16	7,4

Ce résidu insoluble, du poids de 18gr pour 100gr de masse totale, est donc composé d'un mélange de sucre de gélatine et d'alanine.

Les eaux mères alcooliques abandonnent par refroidissement des cristaux dont voici l'analyse :

Matière... 0,2385 CO^2... 0,3935 H^2O... 0,173

En centièmes :

C...............	45,0
H..............	8,06

Ces eaux mères évaporées à sec sont épuisées par l'alcool absolu froid, qui laisse un résidu dont voici l'analyse :

Matière... 0,2195 CO^2... 0,341 H^2O... 0,150

En centièmes :

C................	42,4
H................	7,5

Les deux corps cristallisés dont nous venons de donner les analyses sont des mélanges d'alanine, d'acide amidobutyrique avec le corps $C^6H^{11}AzO^2$.

Les dernières eaux mères alcooliques étant évaporées à siccité abandonnent une masse sirupeuse ayant le même aspect que celle qui était fournie par l'ichtyocolle. Ce corps est également insoluble dans l'éther.

Cette matière séchée à 150° donne à l'analyse :

Matière.	0,428	CO^2.....	0,770	H^2O.	0,3045	
»	0,626	Az mesuré	65^{cc},0	H = 759^{mm},		t = 15°.

En centièmes :

C................	49,06
H................	7,65
Az................	12,14
O................	»

Ces nombres indiquent que l'on peut considérer ce corps comme identique avec le corps $C^4H^7AzO^2$ déjà trouvé avec l'ichtyocolle. La substance soluble dans l'éther qui n'a pas été séparée ici donne en effet à l'analyse les nombres suivants :

Matière.	0,2015	CO^2.....	0,370	H^2O....	0,139	
»	0,382	Az mesuré	34^{cc},2	H = 767^{mm},		t = 12°.

En centièmes :

C................	54,23
H................	7,66
Az................	10,71

Nous allons mettre en regard les nombres donnés par la formule $C^4H^7AzO^2$, par l'analyse du corps sirupeux de l'osséine et par l'analyse du corps acide soluble dans l'éther.

	$C^4H^7AzO^2$.	Corps sirupeux insoluble dans l'éther.	Corps acides solubles dans l'éther.
C.....	47,5	49,06	54,23
H....	6,9	7,65	7,66
Az....	13,8	12,14	10,71

On voit nettement par ce Tableau comparatif que le corps sirupeux est un mélange de $C^4H^7AzO^2$ avec les corps solubles dans l'éther.

Conclusions. — Nous pouvons rapprocher de l'ichtyo-

colle et de l'osséine un corps extrêmement voisin, la gélatine, qui a fourni à M. Schützenberger des résultats analogues à ceux que nous venons de mentionner. Nous réunirons donc dans un même groupe les trois corps, gélatine, ichtyocolle et osséine, qui se dédoublent de la même façon sous l'action de l'hydrate de baryte. Voici en effet les résultats relatifs à ces trois substances ([1]) :

		Ichtyocolle.	Osséine.	Gélatine.
Ammoniaque		3,47-3,49	3,35	2,8
Acide oxalique		4,1	3,62	3,3
Acide carbonique		2,5-2,9	3,1	2,72
Acide oxalique		1,5-1,9	1,44	1,5
Analyses de la masse totale	C	44,83	46,26	45,16
	H	7,37	7,31	7,36
	Az	14,44	14,1	14,3
	O	33,36	32,33	33,18

Les masses totales de ces trois corps ont pour formules :

Ichtyocolle..... $C^{7,24}H^{14,28}Az^{2}O^{4,04}$
Osséine........ $C^{7,76}H^{14,5}Az^{2}O^{4}$
Gélatine....... $C^{7,32}H^{14,4}Az^{2}O^{4,06}$

On peut résumer ces résultats dans l'équation suivante :

$$(A)\quad \left\{ \begin{aligned} & C^{76}H^{124}Az^{24}O^{29} + 18\,H^{2}O \\ & \quad = C^{2}H^{2}O^{4} + CO^{2} + 0,5\,C^{2}H^{4}O^{2} \\ & \quad + 4\,AzH^{3} + C^{72}H^{144}Az^{20}H^{40}. \end{aligned} \right.$$

Quant aux résidus fixes, ils sont composés des corps principaux suivants : glycocolle, alanine, acide amidobutyrique et termes de la série $C^{m}H^{2m}Az^{2}O^{5}$. Nous devons faire remarquer que ces résultats sont obtenus par une action prolongée de l'hydrate de baryte à une température

([1]) *Recherches sur la constitution des matières collagènes*, par MM. P. Schützenberger et A. Bourgeois (*Comptes rendus*, p. 262 ; 1876).

élevée. Signalons enfin l'absence presque totale de tyrosine et de glucoprotéines.

L'équation (A) démontre deux résultats importants. L'ammoniaque et les acides carbonique, oxalique et acétique sont en proportions indiquées par la décomposition de l'urée et de l'oxamide et la quantité d'eau qui se fixe sur la substance albuminoïde est inférieure au nombre des atomes d'azote qui entrent dans la composition de cette substance.

On peut encore rapprocher de ces substances la chondrine, qui s'en écarte cependant sous quelques rapports. La chondrine donne, en effet, les résultats suivants :

Ammoniaque	2,9
Acide carbonique.....	2,4
Acide oxalique	4,2
Acide acétique.......	4,7

On voit que l'acide acétique est dans une proportion trois fois plus grande que pour les autres corps, l'ammoniaque et les acides carbonique et oxalique restant dans les mêmes rapports.

La masse totale accuse également une différence :

Matière.				
0,3415	CO^2.....	0,5885	H^2O....	0,2165
0,2975	CO^2.....	0,5065	H^2O....	0,190
0,3225	Acide sulf. normal saturé.......			2^cc,7
0,336	Acide sulf. normal saturé......			2^cc,8

En centièmes :

C............	46,9	46,4	»	»
H	7,04	7,1	»	»
Az..	»	»	11,7	11,6
O.......... .	»	»	»	»

Ce qui conduit pour la masse totale à la formule

$$C^{9,34}H^{16,98}Az^{2}O^{5,14},$$

qui s'éloigne de la formule générale trouvée, pour la généralité des substances albuminoïdes $C^m H^{2m} Az^2 O^4$, par un excès d'oxygène et un déficit d'hydrogène. Elle se rapproche beaucoup plus d'une formule du type

$$C^m H^{2m-2} Az^2 O^5.$$

Les quelques cristallisations que nous avons pu retirer de la masse totale accusent toutes un excès d'oxygène. Leurs formules rentrent dans les types

$$C^m H^{2m} Az^2 O^5, \quad C^n A^{2n+2} Az^4 O^9 \quad \text{et} \quad C^p H^{2p} Az O^3.$$

La masse totale, traitée par l'alcool bouillant à 90 pour 100, abandonne une masse sirupeuse insoluble formant le cinquième de la masse totale. Cette masse cristallise par refroidissement et donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière séchée à 100° :

Matière.				
0,3695	CO^2	0,5495	H^2O	0,225
0,5335	Az mesure.....	$62^{cc},8$	H = 756,	$t = 16°$.

En centièmes :

		$C^7 H^{14} Az^2 O^5$.
C..............	40,5	40,77
H..............	6,76	6,79
Az............	13,6	13,0

On peut extraire des eaux mères alcooliques de nouvelles cristallisations qui donnent

1° Matière.	0,2955	CO^2....	0,479	H^2O....	0,203
Matière.	0,3055	Acide sulf. normal neutralisé..			$2^{cc},9$

En centièmes :

		$C^{15} H^{32} Az^4 O^9$.
C..............	44,23	43,7
H..............	7,63	7,7
Az.............	13,28	13,6

2° Matière.	0,320	CO^2...	0,493	H^2O....	0,219
»	0,2875	Acide sulf. normal neutralisé.			2^{cc},8

En centièmes :

C................	42,0
H................	7,6
Az...............	13,63

Ces deux premières cristallisations sont identiques à très peu de chose près.

3° Matière.	0,260	CO^2...	0,4455	H^2O....	0,193
»	0,194	Acide sulf. normal neutralisé.			1^{cc},75

En centièmes :

		$C^{17}H^{36}Az^4O^9$.
C.............	46,73	46,4
H.............	8 24	8,2
Az............	12,62	12,7

4° Matière.	0,2815	CO^2...	0,515	H^2O...	0,211
»	0,224	Acide sulf. normal neutralisé.			1^{cc}, 5

En centièmes :

		$C^{25}H^{50}Az^4O^{12}$.
C.............	49,89	50,1
H.............	8,32	8,3
Az............	9,3	9,3

Ces cristallisations ne représentent évidemment que des mélanges. Il faudrait une étude plus approfondie pour en isoler les principes constitutifs. Nous avons voulu simplement montrer que ces corps contenaient tous un excès d'oxygène, mais ils ne rendent pas compte du déficit d'hydrogène.

L'équation qui résume les résultats obtenus avec la chondrine est la suivante :

$$C^{99}H^{156}Az^{24}O^{42} + 18\,H^2O$$
$$= C^2H^2O^4 + 1,5\,C^2H^4O^2 + 4\,AzH^3 + CO^2 + C^{93}H^{172}Az^{20}O^{52}.$$

Ici encore le nombre des molécules d'eau fixées pendant la réaction est inférieur au nombre d'atomes d'azote du produit.

CHAPITRE III.

I. — Laine.

1° 62gr de laine dégraissée avec la benzine sont chauffés avec 248gr d'hydrate de baryte, pendant vingt-quatre heures, à 150°. On trouve :

Sels barytiques insolubles	26gr
Carbonate de baryte	11,48
Oxalate de baryte	9,23
Résidu insoluble dans les acides contenant du sulfate de baryte	4,29
Matière organique grasse et résineuse	1
Chloroplatinate d'ammoniaque pour 10gr de matière	8,87
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	32cc,24
Sulfate de baryte	13,57
Poids de la masse totale	46,9

Ce qui donne en centièmes :

Ammoniaque	5,55
Acide carbonique	4,11
Acide oxalique	5,72
Acide acétique	3,12
Masse totale	75,7

Analyse de la masse totale :

Matière.				
0,4165	CO^2	0,713	H^2O	0,2875
0,7005	Az mesuré	75cc	H = 757mm,	t = 13°.
1,407	Cendres	0,005		

En centièmes, après correction des cendres :

C	46,85
H	7,69
Az	12,63
Cendres	0,35

ce qui conduit à attribuer au résidu fixe la formule

$$C^{8,6}H^{17,2}Az^{2}O^{4,56}.$$

2° 100gr de laine dégraissée avec le carbonate de soude sont chauffés avec 400gr d'hydrate de baryte, pendant quarante-huit heures, à 150°. On trouve :

Sels barytiques insolubles	41gr,63
Carbonate de baryte	19,09
Oxalate de baryte	14,9
Sels insolubles dans l'acide chlorhydrique	5,67
Ammoniaque	5,22
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	53cc
Résidu fixe	78gr,89

Ce qui donne, en centièmes :

Ammoniaque	5,22
Acide carbonique	4,24
Acide oxalique	5,76
Acide acétique	3,18

Le résidu fixe a la même composition que dans le cas précédent. Les résultats sont donc identiques dans les deux conditions un peu différentes où nous nous étions placé.

Étude de la masse totale. — La masse totale est dissoute dans l'eau, et la dissolution est concentrée. Il se dépose de larges lamelles brillantes formées de leucine caproïque, ainsi que l'indique son analyse :

Matière.. 0,1585 CO^2... 0,3205 H^2O.. 0,141

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$.
C..............	55,14	54,9
H..............	9,88	9,9

Les eaux mères concentrées donnent une nouvelle cristallisation, formée d'un mélange de leucine caproïque et de glucoprotéine $C^{11}H^{22}Az^2O^4$.

Matière.				
0,2935	CO^2	0,5865	H^2O.......	0,2485
0,364	Az mesuré..	$33^{cc},2$	$H = 767^{mm}$,	$t = 13°$.

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$ $+ C^{11}H^{22}Az^2O^4$.
C..............	54,49	54,1
H..............	9,40	9,3
Az..............	11,04	11,15

Les eaux mères qui viennent de fournir ces deux cristallisations sont évaporées à sec et le résidu est repris par l'alcool bouillant à 90° pour 100. La partie insoluble est formée d'un mélange d'alanine et d'acide amidobutyrique.

Matière.... 0,3755 CO^2... 0,6415 H^2O... 0,281

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$ $+ C^4H^9AzO^2$.
C..............	43,9	43,5
H..............	8,3	8,3

Les eaux mères alcooliques déposent, par refroidissement, des cristaux dont voici la composition :

Matière.				
0,3675	CO^2.......	0,611	H^2O.......	0,275
0,471	Az mesuré..	$56^{cc},5$	$H = 757^{mm}$,	$t = 11°$.

En centièmes :

		$C^{15}H^{32}Az^4O^8$.
C	45,07	45,4
H	8,3	8,1
Az	14,0	14,1

Ces cristaux répondent à la formule $C^{15}H^{32}Az^4O^8$, qui indique un mélange de $2^{éq}$ de leucines avec un seul équivalent d'une glucoprotéine.

$$C^{15}H^{32}Az^4O^8 = 2\,C^3H^7AzO^2 + C^9H^{18}Az^2O^4,$$
$$C^{15}H^{32}Az^4O^8 = 2\,C^4H^9AzO^2 + C^7H^{14}Az^2O^4.$$

Les eaux mères évaporées à siccité sont reprises par l'alcool absolu. On obtient, par ce dernier traitement, trois dépôts cristallins, dont voici les analyses :

Matière.				
1° 0,540	CO^2	0,9185	H^2O	0,3995
0,767	Az mesuré	$89^{cc},5$	$H = 757^{mm}$,	$t = 12°$.

En centièmes :

C	46,38
H	8,22
Az	13,77

Matière.				
2° 0,463	CO^2	0,827	H^2O	0,317
0,374	Az mesuré	39^{cc}	$H = 751^{mm}$,	$t = 11°$.

En centièmes :

C	48,71
H	7,60
Az	12,2

Matière.				
3° 0,542	CO^2	0,795	H^2O	0,3575
0,732	Az. mesuré	$92^{cc},5$	$H = 762^{mm}$,	$t = 11°$.

En centièmes :

C	40,0
H	7,3
Az	16,4

Tous ces nombres se rapportent à des mélanges de leucines et de glucoprotéines, dans le rapport de 2éq de leucine pour 1éq de glucoprotéine. Ce fait est intéressant à signaler Ces mélanges sont compris dans la formule générale $C^m H^{2m+2} Az^4 O^8$, m variant de 12 à 15.

Nous signalons enfin un corps acide que le carbonate de baryte entraîne avec lui, lors de la précipitation de la baryte, dans le résidu fixe au moyen de l'acide carbonique. Son sel d'argent a pour formule $C^{10} H^{14} Ag^2 Az^2 O^6$. Cet acide est donc $C^{10} H^{16} Az^2 O^6$.

Matière.				
0,376	CO^2	0,350	H^2O	0,097
0,338	Az mesuré	17^{cc}	$H = 770^{mm}$,	$t = 7°$.
0,368	Argent	0,162		
0,439	Argent	0,1905		

En centièmes :

		$C^{10} H^{14} Ag^2 Az^2 O^6$.
C	25,38	25,31
H	2,89	2,9
Az	6,1	5,9
Ag	43,4	45,5

3° 50gr de laine sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte, pendant vingt-quatre heures, à 200°. On trouve dans ce cas extrême les nombres suivants, en centièmes :

Ammoniaque	4,17
Acide carbonique	4,15
Acide oxalique	4,83
Acide acétique	3,15
Masse totale	62,05

Après avoir épuisé la masse totale par l'alcool absolu bouillant, puis froid, on obtient finalement un corps sirupeux fusible au-dessus de 100°, dont voici l'analyse :

Matière.						
0,422	CO^2.......	0,702	H^2O.......	0,283		
0,557	Az mesuré...	56^{cc}	H = 745^{mm},	$t = 10°$.		

En centièmes :

C...............	45,36
H...............	7,45
Az...............	11,7

Ces nombres sont voisins de ceux que l'on déduit de la formule $C^8H^{16}Az^2O^5$.

C...............	43,6
H...............	7,3
Az...............	12,7

4° La laine d'Australie dégraissée au carbonate de soude ou à la benzine a donné des résultats analogues aux précédents. Nous ne donnerons que la composition centésimale de la masse totale, dont le poids est de 81^{gr},7 pour 100 de laine employée.

Matière.	0,356	CO^2.....	0,627	H^2O.......	0,264		
Matière.	0,7075	Az mesuré.	74^{cc}	H = 771^{mm},	$t = 6°$.		

En centièmes :

C..............	48,03
H..............	8,24
Az..............	12,90
O..............	30,83

Elle répond à la formule

$$C^{8,8}H^{18,2}Az^2O^{4,28}.$$

II. — Plumes.

100^{gr} de plumes de poule séchées à 100° sont chauffés avec 400^{gr} d'hydrate de baryte pendant quarante-huit heures à 150°. On trouve :

Sels barytiques insolubles	$40^{gr},3$
Carbonate de baryte	18,33
Oxalate de baryte	15,0
Ammoniaque	4,62
Soude normale neutralisée par l'acide acétique.	50^{cc}
Sulfate de baryte	37^{gr}
Résidu fixe	68^{gr}

En centièmes :

Ammoniaque	4,62
Acide carbonique	4,07
Acide oxalique	5,76
Acide acétique	3,0

Analyse de la masse totale :

Matière.	0,4435	CO^2....	0,781	H^2O.......	0,3265
Matière.	1,505	Az mesuré.	83^{cc}.	$H = 758^{mm}$,	$t = 12°$.

En centièmes :

C	48,02
H	8,17
Az	11,40
O	32,41

La composition du résidu fixe des plumes se rapproche beaucoup de celle de la laine, avec un léger excès d'oxygène. L'étude de ce résidu fixe conduit également à des résultats analogues à ceux de la laine.

Conclusions ([1]). — La laine, les plumes, les cheveux

([1]) *Sur la constitution de la laine et de quelques produits similaires*, par M. P. Schützenberger (*Comptes rendus*, p. 767; 1878).

humains donnent des résultats comparables à ceux que fournissent les matières albuminoïdes proprement dites. Elles diffèrent par la grande abondance dans leur masse totale de termes à équivalents peu élevés, alanine, acide amidobutyrique, etc. Les résultats indiqués dans ce Chapitre peuvent se résumer dans l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & C^{230,5}H^{381}Az^{70}O^{77}S^{6} + 57H^{2}O \\ & \quad = 3,5(C^{2}H^{2}O^{4}) + 5,5CO^{2} + 21\,AzH^{3} + 3(C^{2}H^{4}O^{2}) \\ & \quad + C^{4}H^{5}Az + S^{6} + C^{208}H^{409}Az^{48}O^{103}. \end{aligned}$$

Mentionnons ici que l'alpaga ou poil de la chèvre se rapproche beaucoup de la fibroïne de la soie, dont voici la formule de décomposition (¹) :

$$\begin{aligned} C^{71}H^{107}Az^{24}O^{25} + 24H^{2}O = 0,5C^{2}H^{2}O^{4} + CO^{2} + 0,5C^{2}H^{4}O^{2} \\ + 3\,AzH^{3} + C^{68}H^{141}Az^{21}O^{43}. \end{aligned}$$

Ici encore ce sont les termes à équivalents les moins élevés qui dominent dans le résidu fixe.

CHAPITRE IV.

LÉGUMINE.

La légumine qui a servi dans ces expériences a été retirée des pois secs. Les pois, concassés le plus finement possible, sont traités par l'eau chaude à une température qui ne doit pas dépasser 30°. Il est convenable d'ajouter 2 pour 100 de potasse à cette eau. Après une digestion de deux ou trois heures, on brasse bien le mélange et on filtre à travers un linge. On laisse le liquide au repos pendant vingt-quatre heures et on décante le liquide clair qui surnage. Enfin on précipite la légumine avec l'acide acétique, en ayant soin d'éviter un excès d'acide qui redissoudrait la légumine. J'ai constaté qu'il faut un très grand excès d'acide acétique pour redissoudre la légumine précipitée.

(¹) *Recherches sur la constitution de la fibroïne et de la soie*, par MM. P. Schützenberger et Bourgeois (*Comptes rendus*, p. 1191 ; 1875).

La poudre blanche ainsi obtenue est bien lavée à l'eau froide, puis desséchée à 100°. La légumine se présente alors sous la forme d'une poudre jaune grisâtre assez semblable à l'albumine d'œuf desséchée et pulvérisée.

100gr de légumine sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte pendant quarante-huit heures à 150°.

Voici les résultats obtenus :

Poids de la poudre insoluble	28gr
Carbonate de baryte	13,9
Oxalate de baryte	11,0
Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, composée presque totalement de matière grasse	3,1
Acide sulfurique normal neutralisé par l'ammoniaque pour 10gr de matière	26cc,5
Soude normale neutralisée par l'acide acétique	46cc,6
Sulfate de baryte	19gr,6
Résidu fixe	100gr

Ce qui donne, en centièmes :

Ammoniaque	4,5
Acide carbonique	3,1
Acide oxalique	4,4
Acide acétique	2,8

Analyse du résidu fixe :

Matière.	0,313	CO^2....	0,5325	H^2O......	0,2095	
»	0,485	CO^2....	0,824	H^2O......	0,3295	
»	0,493	Az trouvé.	52cc	H = 763mm,	t = 11°.	
»	5,559	Cendres.	0,0735			

En centièmes, après correction des cendres :

C	47,01	46,9	»
H	7,49	7,6	»
Az	»	»	12,76
Cendres	1,3	»	»

Étude du résidu fixe. — Le résidu fixe, complètement débarrassé de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique, est épuisé par l'alcool bouillant à 90 pour 100. La presque totalité du résidu fixe reste insoluble. Cette portion, insoluble dans l'alcool, est traitée par un mélange froid de 1 partie d'alcool avec 4 parties d'eau. On obtient un résidu insoluble formé de tyrosine; celle-ci entre dans la masse totale dans la proportion de 3 pour 100 environ.

L'eau alcoolique est concentrée de manière à fournir trois cristallisations *a*, *b* et *c*.

Les cristaux *a*, formés de lamelles blanches, sont épuisés par l'alcool bouillant à 90 pour 100. La partie insoluble donne à l'analyse :

Matière.... 0,1655 CO^2... 0,311 H^2O... 0,1335

En centièmes :

		$C^5H^{11}AzO^2$.	$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C............	51,2	51,2	49,5
H............	8,9	9,4	8,2

C'est un mélange de butalanine et de glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

L'eau mère alcoolique évaporée abandonne des grumeaux caséeux :

Matière.... 0,168 CO^2.... 0,308 H^2O.... 0,125

En centièmes :

		$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C..............	50,0	49,5
H.............	8,2	8,2

Nous retrouvons la même glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ isolée à l'état de pureté.

Les cristaux *b* sont également traités par l'alcool bouillant.

Partie insoluble :

Matière.... 0,1635 CO^2... 0,307 H^2O... 0,1355

En centièmes :

		$C^8H^{11}AzO^2$..
C..............	51,2	51,2
H..............	9,2	9,4

C'est encore de la butalanine.

Analyse de la portion soluble obtenue par évaporation de l'eau mère alcoolique qui abandonne des grumeaux caséeux.

Matière.... 0,1465 CO^2... 0,2815 H^2O... 0,113

En centièmes :

		$C^{10}H^{20}Az^2O^4$
C..............	52,4	51,7
H..............	8,5	8,6

Nous trouvons maintenant la glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$.

Les cristaux *a* et *b* n'entrent que pour un poids très faible dans la masse totale. La dernière cristallisation que nous allons maintenant étudier, et qui est le résultat de l'évaporation à sec des eaux mères qui ont déposé les cristaux *a* et *b*, est au contraire très volumineuse et forme la presque totalité du résidu fixe. Elle se présente sous la forme d'une masse cristalline jaunâtre qu'il est nécessaire de décolorer par le noir animal après dissolution dans l'eau. Le liquide décoloré est évaporé à sec dans le vide et le résidu est épuisé par l'alcool absolu bouillant, qui laisse un volumineux résidu insoluble. L'alcool abandonne par refroidissement une poudre cristalline peu abondante. On obtient enfin un résidu cristallin en grumeaux caséeux par l'évaporation des eaux mères.

Analyse de la partie insoluble à chaud :

Matière... 0,352 CO^2.... 0,5385 H^2O.... 0,240

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2 + C^7H^{14}Az^2O^4$.
C....	41,9	42,3
H	7,6	7,6

C'est un mélange à équivalents égaux d'alanine et de glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$.

Analyse de la partie insoluble à froid, mais soluble à chaud :

Matière... 0,257 CO^2... 0,414 H^2O.... 0,1685

En centièmes :

		$C^7H^{14}Az^2O^4$.
C.............	43,9	44,2
H	7,3	7,35

C'est la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$.

Analyse de la dernière cristallisation :

Matière.. 0,2235 CO^2.... 0,410 H^2O... 0,163

En centièmes :

		$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C................	50,03	49,5
H	8, 1	8,2

C'est la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

Quant à l'eau mère alcoolique qui résulte de la première opération, elle abandonne par évaporation une matière amorphe, contenant une grande quantité de sels inorganiques. Sa masse est d'ailleurs si peu considérable que nous avons cru devoir la négliger à cause de son impureté.

En résumé, le résidu fixe de la légumine contient les acides amidés suivants :

Tyrosine, 3 pour 100; glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ et butalamine $C^5H^{11}AzO^2$, ensemble 31 pour 100; glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$, 15 pour 100; alanine $C^3H^7AzO^2$ et glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$, ensemble 51 pour 100.

Conclusions. — Pour établir l'équation qui résume les résultats trouvés, il faut connaître la composition centésimale de la légumine. Il est à remarquer que les divers chimistes qui ont analysé la légumine n'ont pas publié des chiffres concordants. Il y a même des différences très notables, qui s'expliquent aisément si l'on tient compte des difficultés que l'on éprouve à préparer de la légumine chimiquement pure. On sait d'ailleurs que l'on n'est pas même absolument d'accord sur plusieurs propriétés physiques et chimiques de cette substance.

Voici les nombres publiés par divers expérimentateurs relativement à l'analyse de la légumine retirée des pois :

	C.	H.	Az.
Dumas et Cahours...	50, 5	6, 9	18,15
Rüling	50, 6	7,29	»
	50,68	6,74	16, 5
	50,61	6,94	16,58
Lœwenberg	53, 9	7, 2	»
Nood	52, 7	7,88	15,94
	54, 4	7,53	»
Norton	50,72	6,56	15,77

De toutes ces analyses, celles de Rüling sont les seules qui nous permettent de trouver une équation pouvant résumer les résultats trouvés.

Voici cette équation :

$$C^{194,5}H^{377}Az^{45}O^{100} + 13AzH^3 + 3,5CO^2$$
$$+ 2,5C^2H^2O^4 + 2,5C^2H^4O^2$$
$$= C^{208}H^{351}Az^{58}O^{82} + 40H^2O.$$

Cette équation donne :

		Calculé.	Rüling.
Légumine	C....	50, 2	50, 6
	H....	7,05	6,94 — 6,74
	Az...	16, 3	16, 5 — 16,58

		Calculé.	Trouvé.
Masse totale	C....	47,1	47,01 — 46,9
	H....	7,5	7,5 — 7,6
	Az...	12,6	12,76

	Calculé.	Trouvé.
Ammoniaque	4,4	4,5
Acide carbonique......	3,1	3,1
Acide acétique........	3,0	2,8
Acide oxalique.........	4,5	4,4

Poids de la masse totale : 100gr. — Trouvé : 100gr.

Il y a donc accord satisfaisant entre les nombres trouvés et les nombres théoriques. On doit en conclure que la légumine que nous venons d'étudier est identique avec celle que Rüling avait analysée. Les autres légumines de pois analysées par d'autres chimistes avaient une composition différente.

Les acides acétique et oxalique sont en quantités équivalentes et à chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondent deux molécules d'ammoniaque. Les résultats sont donc semblables à ceux qui s'obtiennent avec l'albumine de l'œuf.

Le résidu fixe a pour formule abrégée

$$C^{8,64}H^{16,8}Az^{2}O^{4,4}.$$

Elle est de la formule générale $C^{n}H^{2n}Az^{2}O^{4}$, avec un excès d'oxygène un peu plus grand que pour l'albumine.

La quantité d'eau qui se fixe sur l'albumine ne correspond pas au nombre d'atomes d'azote qui entrent dans sa constitution. Enfin, ce qui contribue également à différencier la légumine de l'albumine proprement dite, c'est la grande proportion des homologues inférieurs qui entrent dans le mélange des acides amidés de la masse totale. En effet, quoique la masse totale de la légumine ait une for-

mule très voisine de celle de la masse totale de l'albumine du blanc d'œuf, nous voyons que ce sont la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$ et la leucine $C^3H^7AzO^2$ qui entrent pour la plus grande proportion dans le résidu fixe. Pour l'albumine du blanc d'œuf, au contraire, c'étaient la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ et la leucine $C^6H^{13}AzO^2$ qui dominaient dans le mélange des acides amidés.

CHAPITRE V.

LEVURE DE BIÈRE.

La levure qui a servi dans ces expériences est la levure de bière ordinaire, telle qu'on la trouve dans le commerce, Pour connaître le poids exact de levure employée, on prélève un poids connu de levure fraîche, on dessèche cette portion à l'étuve à 100° et l'on pèse la matière sèche. On peut alors mettre dans l'autoclave un poids de levure fraîche qui corresponde à un poids déterminé de levure séchée à 100°.

100^{gr} de levure sèche sont chauffés avec 300^{gr} d'hydrate de baryte à 150° pendant quarante-huit heures.

On trouve, en centièmes :

Ammoniaque	2,86
Acide carbonique....	2,6
Acide oxalique... ..	5,7
Acide acétique	3,4

ce qui correspond à

	Équivalents.
Ammoniaque	17
Acide carbonique....	6
Acide oxalique......	6
Acide acétique	6

Les acides acétique et oxalique sont encore en proportions équivalentes, mais la quantité d'ammoniaque dégagée est

beaucoup trop faible pour vérifier la loi établie pour la généralité des matières albuminoïdes.

Ce fait n'a d'ailleurs rien d'étonnant, car on sait que la levure de bière est un mélange de corps azotés et de substance cellulosique.

M. Pelouze [1] a montré que la cellulose, sous l'influence des alcalis à haute température, fournit différents acides, tels que l'acide carbonique et l'acide acétique. M. Schützenberger, dans des expériences encore inédites, est arrivé à des résultats identiques. Sous l'influence de l'hydrate de baryte à haute température, les matières cellulosiques donnent de grandes quantités d'acide lactique. Les acides oxygénés que nous venons de doser proviennent dès lors de deux dédoublements sous l'hydrate de baryte, le dédoublement de la matière albuminoïde de la levure de bière et celui de la substance cellulosique. L'ammoniaque ne pouvant être fournie que par le dédoublement de la matière azotée, il doit y avoir nécessairement excès des acides oxygénés par rapport à l'ammoniaque.

L'analyse du résidu fixe conduit aux résultats suivants :

Matière employée..........	0,491
Acide carbonique..........	0,794
Eau.....................	0,307
Matière employée..........	0,4705
Acide carbonique..........	0,760
Eau.....................	0,288
Matière mployée..........	0,319
Vol. d'Az mesuré..........	29^{cc}
Température.............	11°
H.....................	757^{mm}
Matière employée..........	5,628
Cendres.................	0,264

(1) Pelouze, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. XVIII, p. 210.

En centièmes, déduction faite des cendres :

C.....	46,2	46,15	»
H.....	7,28	7,13	»
Az....	»	»	11,3
Cendres	4,7		

Nous espérons pouvoir démontrer, à l'aide de ces seuls résultats, que la matière azotée qui entre dans la composition de la levure de bière est une matière albuminoïde semblable à l'albumine du blanc d'œuf.

Voici, d'après Mitscherlich, la composition centésimale de la levure de bière :

C................	47,0
H	6,6
Az...............	10,0
O + S............	28,9
Cendres..........	7,5

On en déduit que la composition centésimale de la matière organique seule, abstraction faite du soufre, est la suivante :

C................	50,8
H	7,1
Az...............	10,8
O................	31,3

D'un autre côté, voici, d'après Payen, l'analyse immédiate de la levure de bière :

Matière azotée.....	62,73
Cellulose..........	29,37
Matières grasses....	2,10
Matières minérales..	5,8

c'est-à-dire, abstraction faite des matières grasses et des matières minérales,

Matière azotée........	68
Cellulose.............	32
	100

Admettons que la matière azotée qui fait partie de la levure de bière soit semblable à l'albumine de l'œuf. Sous l'influence de l'hydrate de baryte, nous obtiendrons un résidu fixe ayant pour formule $C^9H^{18}Az^2O^4$, le même que le résidu fixe de l'albumine.

La cellulose $C^6H^{10}O^5$, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte, se transforme en un nouveau composé

$$C^6H^{12}O^6 = C^6H^{10}O^5 + H^2O.$$

La matière azotée de la cellulose a pour formule

$$C^9H^{14}Az^2O^2,$$

celle de l'albumine d'œuf. La levure de bière est alors

$$C^6H^{10}O^5 + 3(C^9H^{14}Az^2O^2),$$

c'est-à-dire formée d'un mélange de 3éq d'albumine avec 1éq de cellulose. Ce mélange contient en effet 70 pour 100 d'albumine et 30 pour 100 de cellulose, nombres identiques à ceux de Payen.

Le résidu fixe de ce mélange a dès lors la composition

$$C^6H^{12}O^6 + 3(C^9H^{18}Az^2O^4),$$

qui exige en centièmes :

		Nombres trouvés.
C	47,4	46,2
H	8,0	7,3
Az...................	10,7	11,3

On voit que l'accord entre l'expérience et la théorie est d'une exactitude fort approchée. Enfin le mélange $C^6H^{10}O^5 + 3(C^9H^{14}Az^2O^2)$ exige en centièmes :

		Nombres donnés par Mitscherlich.
C...................	55	51,0
H	7,3	7,1
Az...................	11,9	10,8

Nous ferons remarquer que le mélange

$$C^6H^{10}O^5 + 3(C^9A^{14}Az^2O^2)$$

ne peut pas représenter exactement la composition de la levure de bière, car la matière albuminoïde de la levure diffère de $C^9H^{14}Az^2O^2$ par des termes dont nous n'avons pas tenu compte. Ceci peut expliquer en partie la légère différence que l'on trouve entre les nombres théoriques et les nombres obtenus par l'expérience. Il faut tenir également compte des matières grasses contenues dans la levure et qui modifient sa composition centésimale.

En résumé, il semble résulter des considérations précédentes que la levure de bière est formée de 1éq de matière cellulosique et de 3éq d'une substance albuminoïde ayant une composition très voisine de celle de l'albumine de l'œuf.

En traitant le résidu fixe par un mélange de 4 parties d'eau et de 1 partie d'alcool, on sépare un résidu insoluble formé de tyrosine, 2,5 pour 100. L'eau alcoolique concentrée dépose une cristallisation assez abondante, formée de lamelles blanches nacrées et de boules constituées par des aiguilles rayonnées autour d'un centre. Ces cristaux, épuisés à la trompe et séchés, sont traités par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Le résidu a pour composition :

Matière.. 0,189 CO^2.. 0,380 H^2O.. 0,169

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$.
C..................	54,8	54,9
H..................	9,9	9,9

C'est de la leucine caproïque.

L'eau mère alcoolique évaporée abandonne une cristallisation dont voici l'analyse :

Matière.. 0,3455 CO^2.. 0,590 H^2O.. 0,2415

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^4$.
C....................	46,5	47,0
H....................	7,7	7,8

Ces cristaux sont constitués par de la glucoprotéine $C^8H^{16}Az^2O^4$.

Les eaux mères qui viennent de déposer ces cristaux, étant de nouveau concentrées, se prennent en une masse très acide qui ne se prête plus à une étude facile.

Nous nous bornerons pour le moment à signaler ces quelques résultats, croyant que le sujet mérite une investigation plus approfondie et sur lequel nous reviendrons plus tard. La présence de la leucine caproïque et d'une glucoprotéine bien définie vient à l'appui de notre thèse, à savoir que la levure de bière contient une substance albuminoïde analogue à l'albumine de l'œuf.

CHAPITRE VI.

Nous ferons connaître dans ce Chapitre les résultats incomplets obtenus avec l'ivoire et avec la corne du sabot de cheval. Ces résultats, malgré leur peu d'importance, serviront cependant à jeter quelque lumière sur le rôle physiologique de ces substances. C'est surtout en nous plaçant à ce point de vue que nous avons cru devoir les publier.

I. — Ivoire.

La poudre d'ivoire est traitée par l'acide chlorhydrique, qui dissout les sels minéraux. On obtient ainsi une poudre blanche légère, qu'il est convenable de traiter encore par la benzine pour dissoudre les corps gras.

100gr de poudre d'ivoire purifié sont chauffés avec 300gr d'hydrate de baryte à 150° pendant quarante-huit heures.

Le résidu fixe est complètement débarrassé de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique. En concentrant

successivement la liqueur, on obtient une série de cristallisations.

Première cristallisation peu abondante, formée de lamelles blanches nacrées et de fines aiguilles. C'est de la tyrosine avec les leucines caproïque et valérique.

Deuxième cristallisation formée d'une poudre blanche légère et grenue.

On peut, par un traitement à l'alcool, la séparer en deux portions, qui donnent à l'analyse :

Matière. 0,203 CO^2.. 0,2965 H^2O.. 0,1405

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.
C	39,8	40,4
H	7,7	7,8

Matière. 0,596 CO^2.. 0,825 H^2O.. 0,3815

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.	$C^2H^5AzO^2$.
C	37,73	40,4	32,0
H	7,11	7,8	6,6

Ces deux cristallisations sont donc formées d'un mélange de glycocolle et d'alanine.

Troisième cristallisation formant la presque totalité du résidu fixe de l'ivoire :

Matière.	0,570	CO^2....	0,8285	Eau.......	0,370	
»	0,427	Az. mesuré	$59^{cc},4$	$H = 765^{mm}$,	$t = 15°$.	

En centièmes :

C	39,64
H	7,21
Az	16,40

Quatrième cristallisation :

Matière.	0,179	CO^2.....	0,2557	H^2O......	0,1175
»	0,326	Az mesuré..	$44^{cc},0$	$H = 766^{mm}$;	$t = 15°$.

En centièmes :

C.	38,95
H	7,2
Az	15,9

Ces analyses prouvent que ces deux dernières cristallisations sont formées d'un mélange de glycocolle et d'alanine avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

	$C^2H^5AzO^2$.	$C^3H^7AzO^2$.	$C^6H^{12}Az^2O^4$.
C.	32,0	40,45	41,0
H	6,6	7,86	6,8
Az	18,6	15,7	15,9

Les dernières eaux mères abandonnent par évaporation une masse amorphe, fusible à 100°, ayant tous les caractères de la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$.

Ces résultats, entièrement comparables à ceux que nous avons déjà trouvés avec la corne de cerf et l'osséine, prouvent que l'on peut ranger l'ivoire dans la même classe que ces dernières substances. Au point de vue physiologique, il faut en déduire que la corne de cerf et l'ivoire sont des développements osseux.

II. — Corne du sabot de cheval.

La corne du sabot de cheval, coupée en minces lamelles, est chauffée avec l'hydrate de baryte, dans les mêmes conditions que pour l'ivoire. Le résidu fixe est complètement débarrassé de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique, puis il est évaporé à sec dans le vide. On le traite alors par un mélange de 4 parties d'eau et de 1 partie d'alcool. Le résidu insoluble est formé de tyrosine. Cette tyrosine, purifiée par dissolution chaude dans l'ammoniaque, se prend en une masse d'aiguilles qui atteignent jusqu'à 2mm ou 3mm de longueur. Cette dimension inusitée des cristaux pouvait faire douter de leur

véritable nature. Mais leur analyse et toutes leurs propriétés ont prouvé qu'ils étaient réellement formés de tyrosine. Il était bon de signaler cette particularité des cristaux de tyrosine obtenus avec la corne du sabot de cheval. J'ajouterai enfin que la proportion de tyrosine contenue dans la masse totale de cette corne est plus considérable que dans les matières albuminoïdes que nous avons étudiées jusqu'ici.

Elle s'élève à 6 pour 100 environ du poids de la masse totale.

La dissolution alcoolique précédente est évaporée à siccité dans le vide et épuisée par l'alcool bouillant à 90 pour 100. Il reste une partie insoluble formée par un sirop épais qui se prend par refroidissement en une masse cristalline. Elle donne à l'analyse :

Matière... 0,1865 CO^2... 0,2839 H^2O... 0,128

En centièmes :

C	41,5
H	7,6

C'est un mélange de glycocolle et d'alanine avec une très grande proportion d'alanine dominante,

$$C^3H^7AzO^2 \quad (C = 40,4; \quad H = 7,8).$$

Les eaux mères alcooliques successivement concentrées fournissent plusieurs cristallisations formées de lamelles blanches nacrées, de poudre cristalline, de grumeaux caséeux. En voici les analyses :

1° Matière. 0,277 CO^2... 0,4868 H^2O.. 0,2134
» 0,452 Az mesuré $52^{cc},5$ $H = 759^{mm}$, $t = 10°$.

En centièmes :

C	47,9
H	8,5
Az	13,9

C'est un mélange de leucine butyrique et de glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

	$C^4H^9AzO^2$.	$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C.................	46,6	49,5
H.................	8,7	8,2
Az	13,5	12,84

2° Matière... 0,156 CO^2... 0,282 H^2O... 0,1055

En centièmes :

C...................	49,3
H...................	7,5

C'est un mélange de leucéine et de glucoprotéine.

3° Matière. 0,5115 CO^2.... 8,9226 H^2O... 0,3845
» 0,421 Az mesuré. $45^{cc},3$ $H=764^{mm}$, $t=14°$.

En centièmes :

		$C^9H^{18}Az^2O^4$.
C.................	49,18	49,5
H.................	8,3	8,2
Az.................	12,7	12,84

C'est la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ qui entre pour la plus grande proportion dans la masse totale. Elle en forme à peu près la moitié.

Ces résultats rapprochent la corne du sabot de cheval des matières épidermiques, de la laine, des cheveux, etc.

Observations générales sur les matières albuminoïdes.

Les matières albuminoïdes, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte, s'emparent de quantités d'eau variables qui peuvent servir à les caractériser.

Le nombre des molécules d'eau qui se fixent sur le noyau est égal à la différence entre le nombre des molécules d'eau qui se fixent sur la matière albuminoïde totale

et le nombre des molécules d'ammoniaque dégagées. Le nombre d'atomes d'azote contenus dans le noyau est égal à celui que contient la masse totale.

En nous rapportant aux équations établies pour chaque matière albuminoïde, nous trouvons :

1° Albumine d'œuf, caséine, fibrine, etc. :

49^at d'azote dans le noyau,
44^éq d'eau fixés.

2° Fibroïne de la soie, alpaga, etc. :

21^at d'azote dans le noyau,
21^éq d'eau fixés.

Ainsi, dans l'albumine d'œuf, la caséine, la fibroïne de la soie, etc., le noyau fixe autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote.

Le noyau $x(C^m H^{2m-4} Az^2 O^2)$ fixe $2x$ molécules d'eau pour se transformer en $x(C^m H^{m2} Az^2 O^4)$

3° Légumine :

45^at d'azote dans le noyau,
27^éq d'eau fixés.

4° Laine, plumes, cheveux humains, etc. :

48^at d'azote dans le noyau,
36^éq d'eau fixés.

5° Ichtyocolle, osséine, gélatine, etc. :

20^at d'azote dans le noyau,
14^éq d'eau fixés.

Dans la légumine, la laine, les plumes, l'osséine, etc., il se fixe un nombre de molécules d'eau de beaucoup inférieur au nombre des atomes d'azote du noyau. Le noyau tend ici à ne fixer que la moitié de la quantité d'eau absor-

bée dans le cas précédent. La réaction serait alors celle-ci,

$$x(C^mH^{2m-2}Az^2O^3) + x\,H^2O = x(C^mH^{2m}Az^2O^4).$$

Tandis que l'albumine de l'œuf, la caséine, etc., ont un noyau de formule générale $C^mH^{2m-4}Az^2O^2$, la laine, les plumes, l'osséine, la légumine, etc., ont un noyau voisin de de $C^nH^{2n-2}Az^2O^3$. On peut supposer que le noyau de ces dernières substances est formé d'un mélange de noyaux $C^mH^{2m-4}Az^2O^2$ et de noyaux $C^nH^{2n-2}Az^2O^3$, ceux-ci étant en majorité.

6° Corne de cerf :

40^{at} d'azote dans le noyau,
6^{éq} d'eau fixés.

Ici le noyau est complètement hydraté. Il est de la forme générale $C^pH^{2p}Az^2O^4$, dans laquelle se résolvent les noyaux précédents.

On peut, par ce qui précède, classer les matières albuminoïdes d'après la constitution de leurs noyaux.

Première classe. — Noyaux anhydres : albumine de l'œuf, fibrine, etc.

Deuxième classe. — Premier hydrate : légumine, osséine, gélatine, etc.

Troisième classe. — Second hydrate : corne de cerf.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE SUR LES PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

INTRODUCTION.

Nous venons de voir que les matières albuminoïdes, en s'hydratant sous l'influence de l'hydrate de baryte à haute

température, donnent naissance à trois grandes classes d'acides amidés qui sont :

1° Les leucines ;

2° Les glucoprotéines ;

3° Les leucéines.

Les leucines et les leucéines semblent provenir de la décomposition des glucoprotéines lorsque l'action de l'hydrate de baryte est plus prolongée et s'opère à une température plus haute. Il paraissait donc utile d'étudier les glucoprotéines et de chercher à les ramener à une combinaison de leucines et de leucéines. Si ce but était atteint, et le succès a heureusement couronné nos efforts, il ne restait plus qu'à rechercher la constitution intime des leucéines pour connaître la véritable nature des produits de dédoublement des matières albuminoïdes. Les leucines ont été en effet obtenues depuis longtemps par la synthèse, et, la synthèse des leucéines effectuée, celle des matières albuminoïdes était prochaine. Nous allons voir où en est aujourd'hui la question.

Cette seconde Partie sera donc divisée naturellement en deux Chapitres.

Dans le premier, nous étudierons l'action du brome sur les glucoprotéines, et cette réaction nous permettra d'opérer le dédoublement de ces corps en leucines et leucéines. Dans le second Chapitre, nous ferons une étude particulière de la leucéine, $C^8H^{16}Az^2O^4$, qui semble être le noyau commun à toutes les matières albuminoïdes.

CHAPITRE I.

ACTION DU BROME SUR LES GLUCOPROTÉINES.

M. Schützenberger avait montré que les glucoprotéines absorbent le brome suivant la réaction

$$C^mH^{2m}Az^2O^4 + H^2O + 2Br = 2BrH + C^mH^{2m}Az^2O^5,$$

le brome agissant ici comme un oxydant, enlevant l'hydrogène de l'eau pour former l'acide bromhydrique, tandis que l'oxygène de cette eau se porte sur la glucoprotéine pour l'oxyder.

Il était important de vérifier si cette réaction était générale. Je me suis servi pour cela de glucoprotéines de diverses origines. La corne de cerf donne avec abondance les glucoprotéines $C^6H^{12}Az^2O^4$ et $C^7H^{14}Az^2O^4$; elles peuvent être obtenues avec une pureté satisfaisante. L'albumine d'œuf et la corne du sabot de cheval fournissent une grande quantité de glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$. Nous verrons plus tard combien il est difficile d'obtenir les glucoprotéines à équivalents élevés dans un grand état de pureté. Il est presque impossible d'enlever à la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$, par exemple, les petites quantités de glucoprotéines en C^8, C^{10} et C^{11} qu'elle entraîne toujours avec elle.

Les glucoprotéines en C^6 et en C^7 s'obtenant avec une plus grande pureté, nous commençons notre recherche avec celles-ci; les phénomènes auront plus de netteté et de précision.

I. — Action du brome sur la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

J'ai dissous dans l'eau 5^{gr} de glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ et j'ai versé de l'eau de brome jusqu'à saturation. Voici comment il convient d'opérer : on se sert d'eau de brome purifié par plusieurs lavages dans l'eau distillée et l'on verse cette eau de brome dans la dissolution de glucoprotéine par petites portions de 5^{cc} (5^{cc} au commencement de l'opération et fractions de centimètre cube à la fin). On juge que le brome n'est plus absorbé lorsque quelques gouttes du mélange ne décolorent plus de l'eau teinte par le carmin d'indigo. Le brome est d'abord rapidement absorbé à la température ordinaire; mais, vers la fin de l'opé-

ration, l'absorption se ralentit, et il est bon de chauffer légèrement la liqueur pour hâter la réaction. Il convient de ne pas dépasser la température de 30° à 35° pour éviter des réactions secondaires. J'ai en effet constaté que le brome donne à des températures plus élevées des produits volatils irritant fortement les yeux.

Une fois l'action du brome épuisée, on neutralise la liqueur par le carbonate d'argent, à froid, on filtre, on lave soigneusement le précipité que l'on recueille encore humide et qu'on traite par l'acide azotique pour dissoudre l'excès de carbonate d'argent employé. Il suffit alors de recueillir le bromure d'argent sur un filtre, de le laver et de le peser sec. On déduit du poids de bromure d'argent le poids de brome employé dans la réaction.

On peut encore utiliser une méthode plus rapide pour doser le poids de brome employé. Il suffit de saturer la dissolution de glucoprotéine avec une eau de brome titrée. Mais cette méthode est moins précise. J'ai obtenu pour les 5gr de glucoprotéine employée 10gr,35 de bromure d'argent, ce qui correspond à 4gr,4 de brome. L'équation

$$C^6H^{12}Az^2O^4 + H^2O + 2Br = 2BrH + C^6H^{12}Az^2O^5$$

exige le poids de 4gr,5 de brome.

Il y a donc accord entre l'expérience et la théorie, et le brome agit bien sur la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ suivant le sens indiqué par M. Schützenberger.

Je dirai tout de suite que les mêmes opérations exécutées avec les autres glucoprotéines ont toujours conduit aux mêmes résultats. Il est donc bien entendu que la réaction est générale et que le brome ne joue ici que le rôle d'oxydant. Il est facile de se convaincre que tout le brome se retrouve à l'état de bromure d'argent, en se servant dans la réaction d'eau de brome titrée et constatant que le bromure d'argent représente la totalité du brome employé. Il est également facile de s'assurer que le liquide filtré après

neutralisation par le carbonate d'argent ne contient plus trace de brome.

La liqueur filtrée après traitement par le carbonate d'argent contient la matière organique combinée partiellement avec de l'oxyde d'argent. Cette combinaison est remarquable par son peu de stabilité. Au bout de très peu de temps à la température ordinaire, instantanément si l'on chauffe la liqueur, on voit de l'argent se déposer et la liqueur noircir. Nous aurons plus tard une explication nette de ce phénomène. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le métal à l'état de sulfure d'argent, on filtre la liqueur, on chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition et l'on évapore le liquide à siccité dans le vide. On obtient finalement une masse jaunâtre, semi-cristalline, qui donne à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée.

0,5269	CO^2.....	0,719	H^2O. 0,306	
0,2822	Az trouvé	$35^{cc},1$	$H = 766^{mm},5$,	$t = 11^o$.

En centièmes :

C................	37,2
H................	6,4
Az...............	14,9
O................	»

Ce corps répond à la formule $C^6H^{12}Az^2O^5$, qui exige :

C................	37,5
H................	6,2
Az...............	14,6

L'expérience vient encore confirmer la théorie.

Maintenant, pour étudier le corps $C^6H^{12}Az^2O^5$, il convient d'opérer sur une plus grande quantité de matière. J'ai donc répété les mêmes opérations, mais cette fois sans doser le bromure d'argent. La quantité de glucoprotéine employée a été saturée par la quantité de brome théo-

rique; la liqueur est neutralisée par le carbonate d'argent, filtrée, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, refiltrée de nouveau et chauffée jusqu'à expulsion complète d'acide sulfhydrique. On constate alors que la liqueur est neutre. On concentre fortement la liqueur par évaporation au bain-marie, puis en l'abandonnant sous la cloche à acide sulfurique. Il se dépose des cristaux grenus, fortement sucrés, ayant tous les caractères du sucre de gélatine. Leur analyse donne en effet des résultats qui prouvent que nous avons seulement affaire au glycocolle.

Matière employée. 0,342 CO^2.. 0,400 H^2O.. 0,2052

En centièmes :

		$C^2H^5AzO^2$.
C.........	31,89	32,0
H	6,6	6,6

On remarque en même temps que les eaux mères sont devenues fortement acides, tandis que la liqueur primitive était neutre.

On peut, en concentrant de nouveau ces eaux mères, recueillir de nouveaux cristaux de glycocolle. Mais les eaux mères brunissent rapidement et il est impossible d'ailleurs, par ce procédé, d'isoler le second corps qui se trouvait primitivement combiné avec le glycocolle. Il est en effet évident que nous n'avons pas affaire à un simple mélange, puisque l'acidité de la liqueur augmente à mesure qu'on isole des cristaux de glycocolle par des évaporations successives. Pour isoler facilement ce nouveau corps acide, il convient d'employer la méthode suivante, qui est d'ailleurs générale et que nous appliquerons dans tous les cas suivants.

La dissolution aqueuse contenant le mélange de glycocolle et de corps acide étant évaporée à sec dans le vide, le résidu est épuisé par l'alcool bouillant à 90 pour 100. On sépare par décantation, après refroidissement, la dissolution

alcoolique du sucre de gélatine demeuré insoluble et on évapore cette dissolution à sec. Le nouveau résidu est alors repris par l'alcool absolu froid qui dissout peu à peu la matière acide et laisse un léger résidu insoluble, formé de glycocolle. Je me suis assuré par l'analyse que les résidus insolubles dans l'alcool fort bouillant et dans l'alcool absolu étaient bien réellement constitués par du glycocolle. On évapore alors l'alcool absolu chargé du corps acide, on reprend par l'eau, on décolore par le noir animal et on distille à siccité dans le vide. On obtient finalement par cette méthode un corps amorphe, d'une couleur qui varie du jaune clair au rouge brun, d'une extrême dureté à la température ordinaire, fondant un peu au-dessous de 100°. Ce corps est extrêmement avide d'eau. Séché à 130°, il donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière...	0,257	CO^2.....	0,363	H^2O.	0,151	
Matière...	0,352	Az trouvé	$32^{cc},1$	$H=771^{mm}$,	$t=9°$.	

En centièmes :

		$C^4H^7AzO^3+\frac{1}{2}H^2O$.
C..........	38,5	38,09
H..........	6,5	6,35
Az..........	11,07	11,11.
O..........	»	44.45

Ce corps acide a donc pour formule

$$C^4H^7AzO^3+\frac{1}{2}H^2O,$$

ou, en doublant l'équivalent,

$$C^8H^{16}Az^2O^7.$$

Or, nous avons déjà rencontré dans la corne de cerf un corps ayant pour formule $C^4H^7AzO^2+\frac{1}{2}H^2O$, ou, en doublant l'équivalent,

$$C^8H^{16}Az^2O^5.$$

D'ailleurs, on a

$$C^8H^{16}Az^2O^7 = C^8H^{16}Az^2O^5 + O^2.$$

Nous pouvons donc appeler le nouveau corps acide *oxyleucéine,* en le considérant comme la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ oxydée. Nous verrons bientôt, en effet, que cette leucéine peut s'oxyder directement et reproduire l'oxyleucéine.

Mais alors nous pouvons nous rendre un compte exact des réactions précédentes; la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$, ou plutôt $C^{12}H^{24}Az^4O^8$, est le résultat de la combinaison de la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ avec $2^{éq}$ de glycocolle $C^2H^5AzO^2$ et élimination de 1 molécule d'eau,

$$C^{12}H^{24}Az^4O^8 = 2(C^2H^5AzO^2) + C^8H^{16}AzO^5 - H^2O^2.$$

C'est une sorte d'éthérification entre deux corps azotés dont l'un joue le rôle d'acide et l'autre celui d'alcool.

Par l'action du brome, il y a oxydation et 2 atomes d'oxygène servent à oxyder la leucéine. On a alors la combinaison

$$C^{12}H^{24}Az^4O^{10} = 2(C^2H^5AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^7 - H^2O;$$

mais cette nouvelle combinaison de $2^{éq}$ de glycocolle avec l'oxyleucéine et élimination de 1 molécule d'eau est très instable. Sous la moindre influence, cette combinaison reprend une molécule d'eau et se scinde en un mélange de glycocolle et d'oxyleucéine.

Comme conséquence de cette théorie, il convient de doubler les équivalents des glucoprotéines et d'écrire leur formule générale

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8.$$

Nous allons voir en effet, par l'étude de nouvelles glucoprotéines, que l'on est en droit de généraliser les résultats obtenus avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

II. — Action du brome sur la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$.

Nous avons répété avec la glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$, retirée de la corne de cerf dans un grand degré de pureté, les opérations déjà exécutées avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

8gr du corps $C^7H^{14}Az^2O^4$ ont exactement absorbé 6gr,7 de brome, nombre exigé par l'équation

$$C^7H^{14}Az^2O^4 + H^2O + 2Br = 2BrH + C^7H^{14}Az^2O^5.$$

Après élimination du brome à l'état de bromure d'argent par le carbonate d'argent, filtration et élimination de l'argent combiné à l'état de sulfure d'argent, on concentre fortement la liqueur et on l'abandonne à elle-même sous une cloche à acide sulfurique. Il se dépose bientôt une abondante cristallisation, formée de fines aiguilles rayonnées autour d'un centre.

L'analyse de cette cristallisation fournit les résultats suivants :

Matière..	0,561	CO^2....	0,817	H^2O.	0,382
»	0,417	Az mesuré	56cc,0	$H = 761^{mm}$,	$t = 100$.

En centièmes :

		$C^3H^7AzO^2$.
C..................	39,7	40,4
H..................	7,7	7,8
Az..................	15,9	15,7
O..................	»	36,1

Ces cristaux sont formés d'alanine, d'ailleurs bien caractérisée par ses propriétés physiques : cristallisation en aiguilles autour d'un centre, volatilisation sans résidu, saveur sucrée.

J'ai également pu retirer un corps amorphe, acide, fusible à 100°, de tout point semblable à l'oxyleucéine

$C^8H^{16}Az^2O^7$ trouvée avec la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$. J'ai reconnu son identité avec cette oxyleucéine en formant son sel de cuivre, dont nous parlerons dans le second Chapitre.

Ici encore, la glucoprotéine $2(C^7H^{14}Az^2O^4)$ s'oxyde sous l'action du brome,

$$C^{14}H^{28}Az^4O^8 + O^2 = C^{14}H^{28}Az^4O^{10},$$

puis se dédouble, en absorbant 1 molécule d'eau, en un mélange de $2^{éq}$ d'alanine et de $1^{éq}$ d'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$,

$$C^{14}H^{28}Az^4O^{10} + H^2O = 2(C^3H^7AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^7.$$

III. — ACTION DU BROME SUR LA GLUCOPROTÉINE $C^9H^{18}Az^2O^4$.

Nous avons à signaler dans l'action du brome sur les glucoprotéines supérieures, telles que $C^9H^{18}Az^2O^4$, une difficulté qui ne se présentait pas, ou du moins qui était assez atténuée pour qu'on puisse la négliger, dans l'étude de l'action du brome sur les glucoprotéines inférieures $C^6H^{12}Az^2O^4$ et $C^7H^{14}Az^2O^4$. Nous voulons parler de la difficulté que l'on éprouve à isoler à l'état de pureté complète les glucoprotéines à équivalents élevés.

On peut préparer facilement des leucines et des glucoprotéines pures à équivalents inférieurs. C'est ainsi que le glycocolle et l'alanine s'isolent sans difficulté des autres leucines qui peuvent les accompagner. On peut aussi isoler les glucoprotéines $C^6H^{12}Az^2O^4$ et $C^7H^{14}Az^2O^4$ des autres glucoprotéines supérieures. Mais il n'en est plus de même lorsque l'on cherche à isoler les leucines et les glucoprotéines à équivalents élevés des homologues qui les accompagnent toujours. Ces corps se rapprochent trop par leurs propriétés physiques et chimiques, et ils ont d'ailleurs la singulière faculté de cristalliser ensemble dans le rapport de leurs équivalents. L'analyse organique elle-même, qui reste la seule preuve absolue de l'identité de

ces matières, perd aussi une partie de sa puissance, car plus les atomes de carbone et d'hydrogène vont s'accumulant dans les molécules et plus les différences de poids accusées par les tubes à eau et à acide carbonique vont en s'atténuant d'un corps à l'autre.

Les résultats obtenus avec la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ ne sont pas, pour les causes que nous venons d'exposer, aussi nets que ceux que nous avons trouvés avec les deux glucoprotéines précédentes. Les choses se passent comme s'il y avait toujours une petite proportion de glucoprotéines $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ et $C^8H^{16}Az^2O^4$ mélangées avec la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

Voici les résultats obtenus avec une glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$ retirée de l'albumine du sang :

7gr,7 de glucoprotéine ont été dissous dans l'eau et traités par l'eau de brome. On a constaté qu'il a été absorbé 5gr,7 de brome. La théorie exige 5gr,6.

Le brome est séparé et la liqueur traitée par les méthodes indiquées dans les deux paragraphes précédents. On obtient par une concentration ménagée de la liqueur finale une première cristallisation très peu abondante, formée de lamelles nacrées. C'est de la leucine caproïque, comme l'indique cette analyse :

Matière.. 0,170 CO^2.. 0,3435 H^2O.. 0,152

En centièmes :

		$C^6H^{13}AzO^2$.
C..................	55,1	54,9
H..................	9,9	9,9

La liqueur successivement concentrée dépose de nouveaux feuillets d'un éclat moins vif; toutes ces cristallisations sont recueillies, mélangées et analysées.

Matière. 0,182 CO^2...... 0,342 H^2O...... 0,155

Matière. 0,325 Vol. d'Az mesuré 32cc,0 H = 765mm, $t = 12°$.

En centièmes :

		$C^5H^{11}AzO^2$.
C	51,3	51,2
H	9,46	9,4
Az	11,8	11,96

Ces cristallisations, qui forment la presque totalité des cristaux déposés par la liqueur, sont donc constituées par de la butalanine. Je dois enfin dire que la dernière cristallisation, d'ailleurs très souillée de produit acide et difficile à purifier, à cause de son faible poids, donne des nombres qui indiquent la présence d'un peu d'acide amidobutyrique.

En résumé, la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$, traitée par le brome, donne de la butalanine comme produit cristallisé. On en déduit que le corps acide, amorphe, complémentaire, est encore l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$. Les faibles quantités de leucine caproïque et d'acide amidobutyrique trouvées avec la butalanine proviendraient des glucoprotéines $C^8H^{16}Az^2O^4$ et $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ mélangées avec la glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$.

IV. — Étude de l'action du brome sur la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$.

Il reste maintenant à établir que la leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$ absorbe bien réellement le brome, et que le résultat est une oxydation qui donne lieu à la formation de l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$. La réaction se passe comme l'indique l'équation

$$C^8H^{16}Az^2O^5 + 2H^2O + 4Br = 4BrH + C^8H^{16}Az^2O^7.$$

Nous nous sommes servi de la leucéine, que la corne de cerf fournit avec abondance. On sait que l'ichtyocolle fournit également de grandes quantités de la même substance.

Nous avons constaté que 44gr de leucéine ont absorbé les 64gr de brome exigés par la théorie. L'absorption était alors complète et des traces de brome ajoutées suffisaient pour décolorer le carmin d'indigo. Le brome est enlevé à l'état de bromure d'argent par le carbonate d'argent, le liquide filtré est traité par un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'argent entré en dissolution à l'état de sulfure d'argent. Le nouveau liquide est filtré, chauffé au bain-marie pendant quelque temps, pour expulser l'excès d'acide sulfhydrique et enfin évaporé à siccité dans le vide. On obtient ainsi un nouveau corps sirupeux, fusible à 100°, très avide d'eau, ne différant de la leucéine primitive que par une couleur plus rougeâtre. Les analyses suivantes prouvent que ce corps est bien réellement l'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$.

Matière.	0,212	CO^2......	0,291	H^2O......	0,1275	
»	0,435	Az mesuré..	$33^{cc},7$	$H = 764^{mm}$,	$t = 8°$.	

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^7$.
C...........	37,5	38,09
H	6,7	6,35
Az..........	10,8	11,11
O...........	»	»

Ces résultats confirment notre hypothèse précédente sur la véritable constitution de la glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$.

Conclusions. — Les résultats obtenus avec les glucoprotéines semblent démontrer qu'il n'existe qu'une leucéine $C^8H^{16}Az^2O^6$. Comme ce résultat était important à confirmer, j'ai traité par le brome les résidus fixes de trois substances albuminoïdes, la corne de cerf, les plumes et la laine. On devait obtenir comme résultat final un mélange de leucines et d'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$. C'est en effet ce que j'ai trouvé. Toutes les glucoprotéines contenues dans la masse totale se dédoublent en leucines et en oxy-

leucéine. Je ne donnerai que les résultats obtenus avec la masse totale de la laine.

La masse sirupeuse donne à l'analyse :

Matière.	0,3495	CO^2.....	0,492	H^2O.......	0,215	
»	0,330	Az trouvé.	$32^{cc},1$	$H = 771^{mm}$,	$t = 9°$.	

En centièmes :

		$C^8H^{16}Az^2O^7$.
C...........	38,3	38,09
H...........	6,8	6,35
Az..........	11,8	11,11

L'oxyleucéine ainsi préparée ne peut être évidemment aussi pure que celle des glucoprotéines, car elle contient tous les corps incristallisables contenus primitivement dans la masse totale.

Nous pouvons maintenant généraliser ce que nous avons dit à propos de la première glucoprotéine étudiée.

Les glucoprotéines ont une formule générale

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8$$

et résultent de l'union de 2 molécules de leucine et de 1 molécule de leucéine $C^8H^{16}Az^2O^5$, avec perte de 1 molécule d'eau.

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8 = 2(C^nH^{2n+1}AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^5 - H^2O.$$

Sous l'action du brome, ces corps s'oxydent en absorbant 2 atomes d'oxygène :

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8 + 2H^2O + 4Br = 4BrH + C^{2m}H^{4m}Az^4O^{10}.$$

Ce dernier composé, très instable, s'empare de 1 molécule d'eau et se dédouble en leucine et en oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$,

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^{10} + H^2O = 2(C^nH^{2n+1}AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^7$$

$$(n = m - 4).$$

On peut déduire de cette constitution des glucoprotéines plusieurs conséquences :

1° Les glucoprotéines peuvent, en s'hydratant, se dédoubler en leucine et leucéine :

$$C^{2m}H^{4m}Az^4O^8 + H^2O = 2(C^nH^{2n+1}AzO^2) + C^8H^{16}Az^2O^5.$$

Ainsi s'explique facilement ce fait, qu'à une température élevée et par une action prolongée de l'hydrate de baryte la masse totale se compose uniquement de leucines et de corps moins hydrogénés que les leucines et les glucoprotéines (leucéines de M. Schützemberger). Comme conséquence, aux leucines libres dans la masse totale correspondent des quantités équivalentes de corps moins hydrogénés.

2° La glucoprotéine $C^6H^{12}Az^2O^4$ trouvée dans la corne de cerf est probablement la glucoprotéine à équivalent le moins élevé qui puisse exister. On ne connaît pas en effet de leucine inférieure au glycocolle.

3° On doit pouvoir trouver dans les produits de dédoublement des matières albuminoïdes sous l'influence de l'hydrate de baryte des leucines à équivalents plus élevés que la leucine caproïque. On rencontre en effet dans ces produits de dédoublement des glucoprotéines en C^{11} et C^{12} (ancienne notation) auxquelles correspondent les leucines $C^7H^{15}AzO^2$ et $C^8H^{17}AzO^2$. Elles ont jusqu'ici échappé aux investigations à cause de la rareté des glucoprotéines.

4° L'action du brome sur les glucoprotéines fournit une méthode pratique pour préparer de grandes quantités de leucines. Les glucoprotéines sont en effet des produits abondants et faciles à isoler.

5° Dans l'étude des matières albuminoïdes par l'action de l'hydrate de baryte, il serait commode de saturer les masses totales par le brome. Les acides amidés composant les nouvelles masses totales ne seraient plus formés prin-

cipalement que de leucines et d'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$, ce qui simplifierait leur étude.

6° L'action du brome sur les glucoprotéines peut servir utilement à approfondir la constitution intime des matières albuminoïdes. Nous serons heureux si nos modestes recherches ont fait avancer d'un nouveau pas le problème de la synthèse de ces corps azotés.

Nous terminerons ce Mémoire par une étude rapide et incomplète de ce corps si important, l'oxyleucéine. Tous nos efforts porteront dès aujourd'hui sur la recherche des propriétés de ce composé, qui semble être aux matières protéiques ce qu'est la glycérine aux corps gras.

CHAPITRE II.

ÉTUDE DE L'OXYLEUCÉINE $C^8H^{16}Az^2O^7$.

L'oxyleucéine $C^8H^{16}Az^2O^7$ est acide et colore fortement en rouge le papier de tournesol. Elle est amorphe et ne présente aucune trace de cristallisation, même au bout de plusieurs semaines. Elle est dure et cassante à la température ordinaire, se ramollit quand on la chauffe et entre en fusion vers 100°. Si on la chauffe au-dessus de 130° à 140°, elle perd de l'eau, noircit et entre en décomposition. Elle est extrêmement avide d'humidité et se dissout dans l'eau et l'alcool ordinaire avec facilité. Elle est beaucoup moins soluble dans l'alcool absolu.

L'oxyleucéine se combine avec facilité à plusieurs oxydes métalliques. La combinaison que l'on obtient le plus commodément se prépare en faisant bouillir sa dissolution aqueuse avec l'oxyde ou le carbonate de cuivre. Il se forme une belle liqueur bleue, neutre, que l'on évapore à siccité dans le vide. On a ainsi une masse compacte d'un bleu noirâtre, dans laquelle le microscope ne décèle aucune trace de cristallisation. Cette masse n'est pas homogène, car, épuisée par l'alcool absolu bouillant, elle se

sépare en deux portions : l'une, insoluble, est composée d'une poudre bleue grisâtre; l'autre entre en dissolution dans l'alcool, qui, évaporé, abandonne une masse d'un bleu indigo avec reflets cuivrés.

La masse d'un bleu indigo, soluble dans l'alcool, donne à l'analyse les nombres suivants.

Matière séchée à 100° :

Matière.				
0,317	CO^2.......	0,361	H^2O.......	0,125
0,4505	Az mesuré..	$36^{cc},0$	$H = 719^{mm}$,	$t = 14°$.
0,540	CuO.....	0,144		

Ces nombres donnent en centièmes :

		$C^8H^{14}CuAz^2O^7$.
C..............	31,05	30,6
H..............	4,3	4,4
Az..............	9,4	8,9
O..............	»	36,0
Cu..............	21,2	20,1

Ce composé a pour formule

$$C^8H^{14}CuAz^2O^7,$$

et résulte de la substitution de Cu à H^2 dans l'oxyleucéine

$$C^8H^{16}Az^2O^7.$$

La poudre, d'un bleu grisâtre, séchée à 120°, donne les résultats suivants :

Matière.				
0,247	CO^2........	0,2205	H^2O.......	0,085
0,314	Az mesuré...	$20^{cc},2$	$H = 742^{mm}$,	$t = 13°$.
0,366	CuO........	0,150		

d'où, en centièmes :

		$C^8H^{14}Az^2O^8Cu^2$.
C..............	24,3	24,5
H..............	3,8	3,6
Az..............	7,3	7,14
O..............	»	32,4
Cu..............	32,5	32,1

Ce corps a pour formule

$$C^8H^{14}CuAz^2O^7, CuO.$$

C'est une combinaison d'oxyde de cuivre avec le sel précédent. Ce dernier sel de cuivre doit former avec l'eau, dont il est très avide, plusieurs hydrates à des températures comprises entre 100° et 150°. On remarque, en effet, des changements de teinte très remarquables quand on le chauffe entre ces deux limites de température. On le voit passer au violet, au rose, au bleu, au gris. Au-dessus de 150°, la décomposition commence et le corps prend une teinte de plus en plus noirâtre.

Je ne donne que pour mémoire la perte d'eau que subit ce corps quand on le chauffe de 100° à 150°.

Matière séchée à	100°......	2,4015
»	150°......	2,3220

ce qui donne une perte de 3,4 pour 100 d'eau. La perte de $1^{éq}$ d'eau exigerait un nombre un peu plus élevé, 4,2 pour 100. On comprend qu'il n'est pas possible de pousser plus loin l'étude des hydrates d'un corps non cristallisé et si altérable à des températures peu élevées.

Nous signalerons enfin une propriété commune aux deux sels de cuivre que nous venons d'analyser. Lorsque ces deux sels ont été desséchés à 140°, ils ne se dissolvent plus dans l'eau qu'avec une extrême difficulté et seulement au bout de plusieurs heures de contact.

On peut encore rechercher dans quelle proportion ces deux sels de cuivre sont contenus dans la masse primitive, après l'ébullition de l'oxyleucéine avec l'oxyde de cuivre. Pour cela, il suffit de doser le cuivre contenu dans le mélange. On trouve que la proportion du sel insoluble augmente à mesure que l'on prolonge l'ébullition. En arrêtant cette ébullition aussitôt après que la liqueur est devenue neutre, on trouve que les proportions des deux sels dans le mélange sont de 5 parties de cuivre soluble dans l'alcool pour 1 partie de sel de cuivre insoluble.

La combinaison de l'oxyleucéine avec l'oxyde de cuivre est la seule combinaison métallique de ce corps qui m'ait conduit à des résultats certains. Je ne ferai que signaler rapidement les combinaisons avec d'autres métaux.

En faisant bouillir la dissolution aqueuse d'oxyleucéine avec le carbonate ou l'oxyde de zinc, on obtient une liqueur neutre qui donne, après évaporation à siccité dans le vide, une matière amorphe, jaunâtre, translucide, fusible un peu avant 100°. L'oxyleucéine se combine également à l'oxyde de plomb dans les mêmes conditions. On obtient une masse amorphe, d'un jaune plus terne que le sel de zinc, également fusible à 100°. Mais, avec l'oxyde ou le carbonate de plomb, on n'obtient jamais une liqueur neutre au papier de tournesol, et cela quelle que soit la durée de l'ébullition avec le sel de plomb. Il semble donc que l'oxyde de plomb ne se combine pas avec l'oxyleucéine de la même manière que l'oxyde de cuivre ou de zinc. Plusieurs analyses de ce métal n'ont pas donné des nombres concordants. L'oxyleucéine se combine facilement avec les oxydes de mercure et d'argent, mais ces combinaisons sont peu stables et se détruisent à une température peu élevée. Le sel d'argent se décompose rapidement à la température ordinaire.

Cette décomposition rapide du sel d'argent nous donne maintenant une explication nette du phénomène observé

pendant le traitement des glucoprotéines par le brome. On se rappelle que la liqueur, obtenue après la neutralisation de l'acide bromhydrique par le carbonate d'argent, prenait une teinte foncée si l'on élevait la température pour favoriser la réaction, ou même à la température ordinaire au bout d'un certain temps. Ce phénomène tient tout simplement à la réduction de l'argent dans la combinaison de ce métal avec l'oxyleucéine.

Les oxydes et les carbonates des métaux de la famille du fer, le manganèse, le chrome, le cobalt, le nickel, le fer ne se combinent pas à l'oxyleucéine quand on fait bouillir une dissolution de ce corps avec ces composés métalliques. La combinaison n'a également pas lieu en tubes scellés entre 100° et 200°.

Les carbonates de magnésie et de baryte ne se combinent également pas.

En résumé, nous ne retiendrons dans l'action des oxydes métalliques sur l'oxyleucéine que ce fait, l'extrême facilité avec laquelle l'oxyleucéine se combine à l'oxyde de cuivre pour former des composés définis et stables, à l'exclusion des autres oxydes métalliques.

Action de l'acide nitreux sur l'oxyleucéine. — L'oxyleucéine dissoute dans l'eau est soumise à un courant prolongé d'acide nitreux. On neutralise la liqueur fortement acide par la baryte, et l'on fait cristalliser un grand nombre de fois par des évaporatious successives. On élimine ainsi la presque totalité de l'azotate de baryte. On évapore à sec les dernières eaux mères qui ne fournissent plus de cristaux et l'on reprend par l'alcool, qui dissout la majeure partie du résidu. Le sel de baryte soluble dans l'alcool est traité par l'acide sulfurique, qui met en liberté un acide organique amorphe, jaunâtre, brunissant fortement quand on le chauffe à 100°. Cette masse amorphe, abandonnée à elle-même pendant un mois, présentait des indices de cristallisation. Son analyse donne les résultats suivants :

Matière.

0,347	CO^2........	0,435	H^2O......	0,175	
0,138	Az mesuré...	$19^{cc},2$	$H = 748^{mm}$,	$t = 17°$.	

En centièmes :

		$C^8H^{15}(AzO)Az^2O^7$.
C..............	34,1	34,1
H.............	5,6	5,3
Az.............	15,8	14,9
O..............	»	45,7

Ces nombres conduisent très sensiblement à la formule $C^8H^{15}(AzO)Az^2O^7$, c'est-à-dire à celle de l'oxyleucéine, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par (AzO). L'excès d'azote trouvé provient de très faibles quantités d'acide azotique, qu'on ne peut complètement éliminer. Cette réaction de l'acide nitreux sur l'oxyleucéine prouve que la leucéine appartient à un groupement moléculaire différent de celui des leucines. Les leucines, soumises à un courant d'acide nitreux, donnent en effet de l'azote et des acides non azotés.

SUR LES UNITÉS ÉLECTRIQUES;

PAR M. MAURICE LÉVY.

Conférence faite à la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, le samedi 4 mars 1882.

I. — PRÉLIMINAIRES.

§ 1. — *Objet de la théorie des unités.*

Messieurs, trois éléments interviennent dans tous les phénomènes physiques : l'espace, le temps et la matière.

Donc, trois unités joueront un rôle universel dans les

mesures physiques : les unités de longueur, de temps et de masse. On les a appelées *fondamentales*, tandis que toutes les autres unités sont appelées *dérivées*.

Ce n'est pas que les dernières ne puissent être choisies arbitrairement aussi bien que les premières. Mais en les prenant au hasard, outre qu'on fatiguerait la mémoire, on chargerait toutes les formules de coefficients arbitraires compliquant inutilement les calculs.

Le problème à résoudre est donc celui-ci :

Choisir les unités dérivées de façon à débarrasser les formules de tous coefficients *parasites*, c'est-à-dire de tous coefficients qui résulteraient uniquement de rapports compliqués entre les unités adoptées ; réduire, s'il se peut, tous ces coefficients à l'unité et ne conserver que ceux qui sont strictement nécessaires à la définition des quantités physiques qu'on veut évaluer.

Si l'on s'impose cette condition, il se trouve qu'à chaque sytème d'unités fondamentales ne répond qu'un système parfaitement déterminé d'unités dérivées, ou plus exactement un nombre fini de pareils systèmes.

En outre, les formules simplifiées qui en résultent sont telles qu'elles indiquent elles-mêmes, *à simple vue*, les unités dont on s'est servi pour les établir, de telle sorte que la mémoire n'a aucun effort à faire pour retenir ces unités ; les formules les rappelleraient, à tout instant, à qui les aurait oubliées.

§ 2. — *Forme normale d'une quantité ; unité normale.*

La forme simple sous laquelle se présente l'expression d'une quantité lorsqu'on l'a débarassée de tout coefficient parasite est ce que j'appellerai sa *forme normale*. L'unité correspondante à laquelle elle est alors rapportée, je l'appellerai son *unité normale*.

§ 3. — *Dimensions des quantités géométriques, cinématiques et mécaniques.*

Soient L, T, M une longueur, un intervalle de temps et une masse. Si la mesure d'une quantité physique peut se mettre sous la forme normale

$$(a) \qquad Q = L^{\alpha} T^{\beta} M^{\gamma},$$

nous dirons que cette quantité est de degré α en longueur, de degré β en temps, de degré γ en masse, ou que ses dimensions sont α, β, γ.

Cette forme, exempte de tout coefficient parasite, implique l'unité à laquelle est rapporté Q, puisque, pour $L = 1$, $T = 1$, $M = 1$, on a $Q = 1$; ce qui veut dire que l'unité à laquelle est rapporté Q est composée avec les trois unités de longueur, de temps et de masse, comme Q l'est avec la longueur L, le temps T et la masse M.

Donc, si l'on prend de nouvelles unités fondamentales respectivement λ, τ, μ fois plus grandes que les anciennes, la nouvelle unité à laquelle sera rapporté Q sera égale à l'ancienne multipliée par le produit $\lambda^{\alpha}\tau^{\beta}\mu^{\gamma}$, et par suite la mesure de Q, ou son rapport à l'unité, sera divisée par ce même produit.

Il résulte de là que ce qui est essentiel, c'est d'avoir les dimensions des diverses quantités physiques, puisque leurs unités normales s'ensuivent, ainsi que les changements que subissent ces unités, lorsqu'on vient à changer les trois unités fondamentales.

Je résume, dans le Tableau que je mets sous vos yeux, les dimensions des quantités géométriques, cinématiques et mécaniques.

DÉSIGNATION des quantités.	NOTATIONS.	DÉFINITION.	DIMENSIONS.	OBSERVATIONS.
		Géométrie.		
Longueur......	L	//	L	Fondamentale.
Surface........	S	//	L^2	
Volume...... .	//	//	L^3	
		Cinématique.		
Temps.........	T	//	T	Fondamentale.
Vitesse.........	v	$v=\frac{L}{T}$	LT^{-1}	
Accélération. ..	j	$j=\frac{v'-v}{T}$	LT^{-2}	
		Mécanique.		
Masse..........	M	//	M	Fondamentale.
Force..	F	$F=Mj$	$LT^{-2}M$	
Travail.........	$\mathfrak{T}$	$\mathfrak{T}=FL$	$L^2T^{-2}M$	

Vitesse v. — Si l'on définit, comme on le fait généralement aujourd'hui, la vitesse d'un mobile, le rapport du chemin (longueur) qu'il décrit à l'intervalle de temps correspondant, on a par définition même :

1° Son expression normale

$$v = LT^{-1};$$

2° Ses dimensions et la définition de l'unité normale de vitesse, puisque, pour $L = 1$, $T = 1$, on a $v = 1$, ce qui veut dire que l'unité normale de vitesse est la vitesse du mobile qui décrit l'unité de longueur dans l'unité de temps.

Accélération j. — De même, si l'on définit l'accélération le rapport de l'accroissement $v' - v$ qu'éprouve la vitesse d'un mobile pendant l'intervalle de temps T, à cet inter-

valle de temps, la formule

$$j = \frac{v' - v}{T}$$

donnera la définition de l'unité normale d'accélération, puisque, pour $v' - v = 1$, $T = 1$, on a $j = 1$, ainsi que les dimensions d'une accélération, puisqu'on connaît celles du numérateur $v' - v$ qui est de degré 1 en longueur et de de degré — 1 en temps, de sorte qu'une accélération est de degré 1 en longueur et de degré — 2 en temps. Donc le changement des unités fondamentales indiqué plus haut diviserait la valeur numérique d'une accélération quelconque par le produit $\lambda\tau^{-2}$. C'est ainsi qu'en mètres-secondes, la gravité étant à Paris

$$g = 9,8088,$$

elle sera en centimètres-secondes $\left(\lambda = \frac{1}{100}, \tau = 1\right)$

$$g' = 100 g = 980,88.$$

En mécanique, les trois unités fondamentales interviennent.

Force F. — On sait que le rapport $\frac{F}{j}$ d'une force F à l'accélération j qu'elle imprime à un point matériel est indépendant de la force et dépend seulement de la nature du point matériel. C'est ce rapport qu'on nomme la *masse du point*. Donc, par définition,

$$(b) \qquad \frac{F}{j} = M.$$

De là et des dimensions connues de j résultent celles de F.

De même, un travail est le produit d'une force F par une longueur L, d'où ses dimensions.

Si l'on prend pour la force agissante F le poids même P

du corps de masse M, l'accélération correspondante sera g, et la formule devient

$$(b') \qquad \frac{P}{g} = M.$$

§ 4. — *Observation au sujet de la troisième unité fondamentale.*

En France, nous sommes habitués à prendre pour la troisième unité fondamentale l'unité de force : c'est le kilogramme, c'est-à-dire le poids d'un litre d'eau pesé dans le vide à la température de 4°,1, ou, plus exactement, l'action que la pesanteur exerce sur le kilogramme-étalon déposé aux archives nationales.

Mais on a reproché à cette unité que l'action de la pesanteur varie avec l'altitude et la latitude, de sorte que le kilogramme-étalon de Paris, transporté à Londres ou à Berlin, ou même à Versailles, ne pèserait plus exactement un kilogramme et qu'ainsi il faudrait un étalon de dimensions particulières en chaque lieu du globe.

L'unité de masse, au contraire, est invariable. Le poids P d'un corps varie avec le lieu ; mais l'accélération g que la pesanteur imprime au corps varie exactement dans le même rapport, de sorte que le rapport $\frac{P}{g} = M$ est immuable.

Cette observation a paru au Congrès assez fondée pour que, avec l'Association britannique et suivant les idées émises d'abord par Gauss, il adoptât, *au point de vue des recherches et des applications à l'électricité,* l'unité de masse comme troisième unité fondamentale.

On dira donc, à ce point de vue, non pas que le poids de notre kilogramme-étalon servira d'unité de force, ce qui ne serait vrai que pour Paris, mais que la masse de cet étalon sera prise pour l'unité de masse à laquelle on rapportera les masses des autres corps, ce qui sera vrai partout.

§ 5. — *Unité de force.*

Maintenant, l'unité de masse étant définie par notre étalon de kilogramme-masse ou tout autre, quelle sera l'unité de force correspondante?

L'équation (*b*), si l'on y fait $M = 1$, $j = 1$, donne $F = 1$, c'est-à-dire que l'unité de force est la force capable d'imprimer à l'étalon de masse une accélération 1. Mais il est bon de s'en former une idée moins abstraite.

Dès qu'on a choisi les unités fondamentales, la gravité g a une valeur numériquement définie en chaque lieu. Eh bien, je dis que l'unité de force est le poids, en un lieu quelconque, de la $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ partie de l'étalon de masse.

En effet, le poids total de l'unité ou étalon de masse lui imprimerait une accélération g; donc une force égale seulement à $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ de son poids lui imprimera une accélération g fois plus petite ou 1.

La pesée peut se faire en un lieu quelconque, le résultat sera toujours le même; car le poids total d'un corps change avec le lieu; mais la $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ partie de ce poids ou

$$P \times \frac{1}{g} = \frac{P}{g}$$

ne change pas.

II. — Sur le nombre de systèmes d'unités électriques admissibles.

§ 6.

L'unité principale de l'électro-statique est l'unité de quantité ou de masse électrique, de même que l'unité principale de l'électro-dynamique est l'unité d'intensité ou de courant.

L'intensité d'un courant est, comme on sait, proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse une section du circuit dans l'unité de temps, de sorte que, si q est la quantité d'électricité traversant une section dans le temps T, l'intensité I du courant est

$$\text{(1)} \qquad I = \alpha \frac{q}{T},$$

α étant un coefficient parasite qui dépend du choix des unités de quantité et de courant. Si l'on prenait pour unité de courant le courant qui écoule l'unité de quantité dans l'unité de temps, cela voudrait dire que, pour $T = 1$, $q = 1$, on aurait

$$I = 1,$$

d'où

$$\alpha = 1$$

et

$$\text{(1 bis)} \qquad I = \frac{q}{T}.$$

Alors, des deux unités de quantité et de courant, une seule resterait arbitraire.

C'est généralement cette définition de l'unité de courant qu'on adopte et c'est elle que nous adopterons aussi; mais, provisoirement, laissons les deux unités de quantité et de courant indépendantes en conservant le coefficient arbitraire α.

L'unité de quantité se rattache aux trois unités de longueur, de temps et de force et, par suite, aux trois unités fondamentales par la loi de Coulomb, de même que l'unité de courant s'y rattache par les découvertes d'Ampère.

§ 7. — *Loi de Coulomb.*

Deux particules électriques exercent l'une sur l'autre une action répulsive ou attractive suivant qu'elles sont de

même nom ou de noms contraires; cette action varie proportionnellement aux deux masses agissantes et en raison inverse du carré de leur distance. Ainsi, si F est l'action qui s'exerce entre deux masses électriques q et q' placées à la distance r l'une de l'autre, on a

$$F = f\frac{qq'}{r^2}, \tag{2}$$

f étant un coefficient qui dépend du choix de l'unité de masse électrique ou de quantité (¹).

L'idée la plus naturelle serait de faire disparaître ce coefficient parasite; il suffirait pour cela de prendre pour unité de quantité la quantité qui, placée à l'unité de distance d'une quantité identique, exercerait sur elle une répulsion égale à l'unité de force. Cela voudrait dire que, pour $q = q' = 1$, $r = 1$, on devrait avoir

$$F = 1;$$

il en résulterait

$$f = 1;$$

la formule se réduirait à

$$F = \frac{qq'}{r^2} \tag{2 bis}$$

L'unité de masse électrique ainsi définie se nomme l'unité *électro-statique de quantité*. Ses dimensions sont parfaitement définies; car si, dans la dernière formule, on fait $q = q'$, $r = L$, il vient

$$q = F^{\frac{1}{2}}L,$$

et, à cause des dimensions connues de F :

$$q = M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}.$$

(¹) Le mot *quantité* est mieux choisi que le mot *masse*, qui n'a pas ici le sens dynamique que nous lui avons attribué plus haut; on juge de la grandeur d'une masse électrique par celle de l'action attractive ou répulsive qu'elle exerce et non par le rapport de la force à l'accélération, comme pour la matière pondérable.

Mais laissons aussi provisoirement cette unité indéterminée en conservant le coefficient arbitraire f.

§ 8. — *Formule d'Ampère.*

Deux éléments linéaires ds et ds' appartenant à des courants d'intensité I et I' exercent l'un sur l'autre une action F définie par l'équation

$$(3) \qquad F = k\frac{II'\,ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta') \quad (^1),$$

où r est la longueur de la droite qui joint les milieux des éléments ds et ds'; θ, θ' sont les angles que font ces éléments prolongés dans le sens des courants avec la droite r; ε est l'angle qu'ils font entre eux; enfin k est un nouveau coefficient dépendant du choix de l'unité de courant.

L'idée naturelle serait encore de choisir cette unité de façon à réduire le coefficient k à l'unité.

Mais on voit que, dans les trois formules (1) (2) (3) entrent trois coefficients α, f et k, tandis que, les unités fondamentales (et, par suite, l'unité de force) une fois choisies, nous ne disposons que de deux unités : celle de quantité et celle de courant. Il est impossible, ne disposant que de deux unités, de les choisir de façon à faire disparaître trois coefficients; on ne pourra supprimer, c'est-à-dire réduire à l'unité, que deux d'entre eux, et alors le troisième aura une valeur déterminée. En d'autres termes, entre ces trois coefficients existe une relation nécessaire, de telle sorte que, deux d'entre eux étant choisis, la valeur du troisième s'ensuit.

La première chose que nous ayons à faire est de chercher cette relation.

---

(1) Cette formule pourrait être mise en doute, appliquée à deux éléments de courants; mais le potentiel entre deux courants fermés qu'on en déduit ne peut pas l'être et conduit, au point de vue de l'homogénéité, le seul que nous considérions ici, exactement aux mêmes résultats, comme cela est évident.

Or, si dans la formule de Coulomb on fait $q = q'$, on voit que $f\frac{q^2}{r^2}$ représente une force; d'autre part, dans la formule d'Ampère, la parenthèse composée de lignes trigonométriques est indépendante de tout choix d'unités; il en est de même du rapport $\frac{ds\,ds'}{r^2}$; donc kII', et par suite kI^2, représentent aussi une force.

Ainsi $f\frac{q^2}{r^2}$ et kI^2 sont des forces; donc leur rapport est un nombre indépendant de tout choix d'unités.

$$\frac{f q^2}{r^2 k I^2} = a_0,$$

a_0 étant un nombre sans dimensions; mais, en vertu de (1)

$$\frac{q^2}{I^2} = \frac{T^2}{\alpha^2},$$

d'où

$$\frac{f T^2}{k \alpha^2} = a_0 r^2 = L^2,$$

L étant une longueur; et

$$(4) \qquad \frac{f^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}\alpha} = \frac{L}{T} = \omega,$$

ω étant une vitesse.

Dès qu'on a choisi 1° les trois unités fondamentales; 2° les unités de quantité et de courant, les trois coefficients f, k, α sont déterminés; mais la dernière équation prouve que le rapport $\frac{f^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}\alpha}$ est déterminé dès que, les unités de longueur et de temps le sont, c'est-à-dire que la vitesse ω a une grandeur parfaitement déterminée.

On comprend que cette vitesse bien définie, qui s'introduit ainsi, doive jouer un rôle dans la nature; l'expérience

prouve qu'elle est très voisine de la vitesse de la lumière et c'est cette intervention inopinée de la vitesse de la lumière dans les phénomènes électriques qui, avec les faits déjà constatés par Faraday, relatifs à la déviation, par l'aimantation, du plan de polarisation de la lumière dans les cristaux, a donné naissance à une science peu avancée encore, mais qui peut avoir un grand avenir : l'électro-optique, qui a pour objet d'étudier la lumière, l'électricité et le magnétisme comme des manifestations diverses d'un seul et même agent : l'éther.

Les expériences de Weber et de Kohlrausch ont donné pour la vitesse ω :

$\omega = 310740^{\text{km}}$ par seconde; des expériences plus récentes ne donnent qu'environ 298000^{km}.

On sait que la vitesse de la lumière est dans les environs de 300000^{k} par seconde. Le peu d'écart entre ces deux énormes chiffres, tirés de phénomènes en apparence aussi distincts que la lumière et l'électricité, ne paraît pas devoir être attribué à un pur hasard et doit avoir sa cause dans une origine commune des deux phénomènes; cette communauté d'origine est d'ailleurs confirmée par d'autres faits.

§ 9. — *Trois systèmes principaux d'unités électriques.*

La relation ci-dessus montre bien qu'on ne peut réduire à l'unité que deux des trois coefficients α, f, k. De là trois systèmes d'unités électriques répondant aux valeurs suivantes :

$$(5) \qquad 1^\circ\ f = 1, \quad k = 1, \quad \alpha = \frac{1}{\omega};$$

$$(5\ bis) \qquad \begin{cases} 2^\circ\ \alpha = 1, \quad f = 1, \quad k = \dfrac{1}{\omega^2}, \\ 3^\circ\ \alpha = 1, \quad f = \omega^2, \quad k = 1. \end{cases}$$

§ 10. — *Unités électro-statiques et électro-magnétiques.*

On considérerait comme très incommode d'avoir à faire usage d'un coefficient α ou $\frac{1}{\alpha}$ pour passer de l'unité de quantité à l'unité de courant ou *vice versa;* aussi le système 1° n'est-il pas utilisé; on n'emploie que les systèmes 2° et 3° qui répondent tous deux à $\alpha = 1$ et permettent de définir un courant la quantité même d'électricité qui traverse une section. On a ainsi dans les deux systèmes d'unités

$$\text{(6)} \qquad I = \frac{q}{T}.$$

Le système 2° donne lieu aux unités ou mesures *électro-statiques;* celui 3°, par une raison qui ressortira tout à l'heure, a pris le nom de système *électro-magnétique.*

Ainsi, si q et I sont évalués en unités électro-statiques on a, pour les formules de Coulomb et d'Ampère,

$$\text{(7)} \qquad \left\{ \begin{aligned} F &= \frac{qq'}{r^2}, \\ F &= \frac{1}{\omega^2}\frac{II'\,ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta'); \end{aligned} \right.$$

si, au contraire, q et I sont évalués en unités électro-magnétiques, on a

$$\text{(7 bis)} \qquad \left\{ \begin{aligned} F &= \omega^2\frac{qq'}{r^2}, \\ F &= \frac{II'\,ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta'). \end{aligned} \right.$$

Nous avons déjà défini l'unité électro-statique de quantité; l'unité électro-magnétique serait la quantité qui, placée à l'unité de distance d'une quantité pareille, exercerait sur elle une action égale à ω^2 unités de force. La

définition en mesure électro-statique et électro-magnétique de l'unité de courant s'ensuit; mais il est plus simple de déduire les unités électro-magnétiques de courant et de quantité de la dernière des formules 7 *bis* et de celle (6), ce qui permet de les définir sans l'intervention du coefficient ω, de même que les unités électro-statiques se définissent sans le secours de ω par la première des formules (7) et celle (6).

§ 11. — *Unités électro-dynamiques.*

Si l'on ne s'impose pas la condition de réduire à l'unité deux des trois coefficients f, k, α, on peut constituer une infinité d'autres systèmes d'unités. Parmi ceux-ci, on doit signaler celui qui répond aux valeurs

$$\alpha = 1, \quad f = \frac{\omega^2}{2}, \quad k = \frac{1}{2}$$

parce que c'est ce coefficient $k = \frac{1}{2}$ qu'Ampère, par la marche de ses calculs et sans préoccupation des unités, a été amené à mettre dans sa formule. Ce système d'unités est le système des unités *électro-dynamiques ou d'Ampère.*

On voit que, pour passer de là au système des unités électro-magnétiques, on a simplement multiplié l'unité de courant d'Ampère par le facteur numérique $\sqrt{2}$, ce qui, en vertu de (1 *bis*), multiplie l'unité de quantité par le même facteur. Le système électro-magnétique est un peu plus commode et a introduit directement la vitesse de la lumière ω au lieu de $\frac{\omega}{\sqrt{2}}$.

§ 12. — *Formules applicables à tous les systèmes d'unités.*

Si on laisse indéterminés les coefficients f et k, on obtient des formules applicables à tous les systèmes; il suffira pour

passer à un système particulier (et nous ne nous occuperons désormais que des deux seuls systèmes usités, électro-statique et électro-magnétique) de remplacer ces coefficients par les valeurs (5 *bis*) répondant à ce système.

C'est dans ce sens que j'ai résumé dans le Tableau que je mets sous vos yeux les définitions, en unités quelconques, des principales quantités qu'on rencontre en électricité et en magnétisme.

Quelques brèves explications feront comprendre ce Tableau.

Au lieu d'y donner les dimensions des diverses quantités en longueur, temps et masse, nous les donnons en longueur, temps et force, parce que le résultat est à la fois plus immédiat et plus simple. On remarquera que (sauf dans l'énergie d'un système de conducteurs ou d'un système d'aimants qui représente du travail), la force, ou n'entre pas, ou entre par la puissance $\frac{1}{2}$; de sorte que, si l'on veut passer aux dimensions en longueur, temps et masse, il suffit, là où elle existe, de faire (§ 4) :

$$F^{\frac{1}{2}} = L^{\frac{1}{2}} T^{-1} M^{\frac{1}{2}}.$$

III. — Définition et dimensions des grandeurs électro-statiques.

§ 13. — *Champ électrique ou force électromotrice en un point.*

Concevons un système de corps électrisés ; la portion de l'espace dans laquelle se fait sentir leur action se nomme le *champ électrique* de ces corps; théoriquement, il s'étend jusqu'à l'infini. Supposons une particule électrique égale à l'unité d'électricité positive concentrée en un point P du champ électrique; la résultante des actions attractives ou répulsives que les différents corps électrisés exercent

sur elle se nomme l'*intensité du champ* au point P, ou encore la *force électromotrice en ce point,* qu'il ne faut pas confondre avec la force électromotrice d'un courant linéaire dont il sera parlé plus loin.

L'action d'une masse électrique q sur une masse $q' = 1$ placée à la distance L de la première est, d'après la loi de Coulomb,

$$\frac{fq}{L^2}.$$

Quelles que soient les masses q agissantes, la force électromotrice sera la résultante d'un certain nombre de forces ayant toutes des expressions analogues; donc les dimensions d'un champ électrique quelconque sont celles de l'expression ci-dessus, dimensions dès lors connues, puisqu'on connaît celles de q.

§ 14. — *Potentiel en un point d'un champ électrique.*

La particule électrique 1 supposée placée dans un champ électrique tend à obéir à la force qui la sollicite; elle est dans le même cas qu'un corps qu'on placerait dans un fleuve ou à la mer et qui serait entraîné par le courant, et il est vraisemblable que les choses se passent effectivement ainsi; l'effet de l'électrisation doit être de déterminer des vagues et des courants d'éther dans toute l'étendue du champ électrique et tout corps électrisé, placé dans cet océan éthéré, tend à obéir à l'impulsion qu'il reçoit de ces vagues et de ces courants. Si l'on essaye de déplacer le corps en sens contraire des courants qui le poussent, c'est-à-dire en sens contraire de la force électromotrice qu'il subit, on éprouve une résistance; il faut dépenser du travail. Si, au contraire, on le déplace dans le sens de cette force, on gagne du travail. On dit, dans ce dernier cas, qu'on dépense un travail négatif.

Ceci posé, on appelle *potentiel* en un point d'un champ électrique le travail positif ou négatif qu'il faut dépenser pour amener l'unité de masse électrique depuis un point I pris en dehors du champ (théoriquement depuis l'infini) jusqu'au point considéré.

Il résulte du principe de la conservation de l'énergie que ce travail est indépendant : 1° de la position du point I; 2° du chemin suivi pour aller de I au point considéré; qu'il ne dépend donc absolument que de la position de ce point lui-même, de telle sorte que le potentiel est une quantité parfaitement déterminée en chaque point d'un champ électrique.

En effet, s'il fallait dépenser plus de travail pour aller de I en P par un premier chemin que par un second, en retournant de P en I par le premier et revenant par le second, et cela indéfiniment, on créerait une quantité illimitée de travail sans dépense correspondante, ce qui serait la possibilité du mouvement perpétuel.

De là résulte aussi, qu'en partant non plus d'un même point I, mais de deux points I et I′ pris en dehors du champ, pour arriver en P, on dépensera le même travail; car, par le chemin IP, on dépense le même travail que par le chemin II′P. Mais de I en I′ on n'en dépense pas puisqu'on est en dehors du champ, c'est-à-dire dans une région où le point qu'on met en mouvement n'est soumis à aucune force, ce qui établit la proposition.

Supposons à présent qu'on amène de I en P non plus une masse 1, mais une masse q d'électricité; le travail dépensé sera Vq, V étant la valeur du potentiel au point P. Ainsi, le produit Vq représente du travail et, comme on peut toujours représenter du travail par le produit FL d'une force par une longueur, on a la relation $Vq = FL$ qui permet de trouver les dimensions de V, puisqu'on connaît celles de F (§ 4) et celles de q.

Tableau des définitions et dimensions

DÉSIGNATION DES GRANDEURS. 1	NOTATIONS. 2	DÉFINITIONS. 3
		Électricité
Masse électrique ou quantité d'électricité...	q	$F = f\frac{qq'}{r^2}$
Champ électrique ou force électromotrice en un point........................	E_p	$E_p =$ résul. de $\frac{fq}{r^2}$
Potentiel électrique..........................	V	$Vq = FL$
Capacité	C	$C = \frac{q}{V}$
Énergie d'un système de conducteurs.......	Π	$\Pi = \Sigma Vq$
		Électricité
Courant....................................	I	$I = \frac{q}{T}$
Force électromotrice d'un courant..........	E	$E = \int E_p ds$
Résistance d'un circuit....................	R	$R = \frac{E}{I}$
Résistance en un point....................	K	$R = \int K \frac{ds}{S}$
		Magné
Masse ou pôle magétique..................	μ	$F = k'\frac{\mu\mu'}{r^2}$
Champ magnétique	E'_p	$E'_p =$ résult. de $\frac{k'\mu}{r^2}$
Potentiel magnétique......................	W	$W\mu = FL$
Énergie d'un système d'aimants............	Π'	$\Pi' = \Sigma W\mu$
Moment magnétique	μL	μL

([1]) Pour avoir les dimensions en longueur, temps et masse, il suffit de faire

([2]) $\omega = \frac{L}{T}$ est sensiblement la vitesse de la lumière.

([3]) Formule d'Ampère : $F = kII'\frac{ds\,ds'}{r^2}(2\cos\varepsilon - 3\cos\theta\cos\theta')$.

des principales grandeurs électriques.

DIMENSIONS EN LONGUEUR, TEMPS ET FORCE (1) ET EN MESURES			RAPPORTS
quelconques.	électrostatiques $f=1$, $k=k'=\frac{1}{\omega^2}$ (2).	électromagnétiques $f=\omega^2$, $k=k'=1$.	
4	5	6	7
…tatique.			
$F^{\frac{1}{2}} L f^{-\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} L$	$F^{\frac{1}{2}} L \omega^{-1} = F^{\frac{1}{2}} T$	ω^{-1}
$F^{\frac{1}{2}} L^{-1} f^{\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} L^{-1}$	$F^{\frac{1}{2}} L^{-1} \omega = F^{\frac{1}{2}} T^{-1}$	ω
$F^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} \omega = F^{\frac{1}{2}} L T^{-1}$	ω
$L f^{-1}$	L	$L \omega^{-2} = L^{-1} T^2$	ω^{-2}
FL	FL	FL	1
…dynamique (3).			
$F^{\frac{1}{2}} L T^{-1} f^{-\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} L T^{-1}$	$F^{\frac{1}{2}} L T^{-1} \omega^{-1} = F^{\frac{1}{2}}$	ω^{-1}
$F^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} \omega = F^{\frac{1}{2}} L T^{-1}$	ω
$L^{-1} T f$	$L^{-1} T$	$L^{-1} T \omega^2 = L T^{-1}$	ω^2
$T f$	T	$T \omega^2 = L^2 T^{-1}$	ω^2
…tisme.			
$F^{\frac{1}{2}} L k'^{-\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} L \omega = F^{\frac{1}{2}} L^2 T^{-1}$	$F^{\frac{1}{2}} L$	ω^{-1}
$F^{\frac{1}{2}} L^{-1} k'^{\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} L^{-1} \omega^{-1} = F^{\frac{1}{2}} T$	$F^{\frac{1}{2}} L^{-1}$	ω
$F^{\frac{1}{2}} k'^{\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} \omega^{-1} = F^{\frac{1}{2}} L^{-1} T$	$F^{\frac{1}{2}}$	ω
FL	FL	FL	1
$F^{\frac{1}{2}} L^2 k'^{-\frac{1}{2}}$	$F^{\frac{1}{2}} L^2 \omega = F^{\frac{1}{2}} L^3 T^{-1}$	$F^{\frac{1}{2}} L^2$	ω^{-1}

$F^{\frac{1}{2}} = L^{\frac{1}{2}} T^{-1} M^{\frac{1}{2}}$.

L'unité de potentiel que l'on pourrait, si on le voulait, tirer de la définition même que nous venons de donner du potentiel, sera d'ailleurs définie plus loin en même temps que celle de la force électromotrice d'un courant.

§ 15. — *Potentiel d'un conducteur en équilibre électrique.*

Supposons actuellement qu'on veuille amener une quantité 1 d'électricité d'un point A où le potentiel est V_a, en un point B où il est V_b; le travail à dépenser étant indépendant du chemin parcouru, nous pouvons supposer qu'on aille de A en I, puis de I en B; ce dernier parcours coûte un travail V_b; le premier coûte un travail égal et de signe contraire à celui qu'on dépenserait par aller de I en A, c'est-à-dire égal et de signe contraire à V_a; donc le travail dépensé, en définitive, pour porter l'unité d'électricité à travers un champ électrique de A en B est

$$V_b - V_a.$$

C'est l'excès positif ou négatif du potentiel au point d'arrivée sur sa valeur au point de départ.

Supposons que dans une portion de champ le potentiel soit partout le même. Alors on ne dépensera aucun travail pour déplacer une masse électrique, à l'intérieur de cette région ; donc la force électromotrice y est nulle, puisque c'est pour vaincre sa résistance qu'on dépense le travail; réciproquement, si la force électromotrice est nulle dans une partie d'un champ électrique, on n'a pas de travail à produire pour y déplacer une particule électrique, et, par suite, le potentiel y est constant.

C'est ce qui a lieu dans un conducteur en équilibre électrique. L'équilibre ne peut y exister que si la force électromotrice est nulle en tout point du conducteur; par suite, le potentiel est constant dans son intérieur et à sa

surface; sa valeur constante se nomme le potentiel du conducteur lui-même.

§ 16. — *Capacité d'un conducteur.*

Ainsi, un conducteur ou un système de conducteurs en équilibre électrique donnent lieu à un champ électrique; dans tout l'espace extérieur à ces corps le potentiel varie en général d'un point à un autre; mais à l'intérieur et à la surface de chaque conducteur il ne varie pas.

La valeur du potentiel en chaque point du champ, et par suite celle du potentiel de chaque corps, devient double si on double les charges électriques de tous les corps, c'est-à-dire si on superpose à la surface de ces corps deux couches d'électricité égales entre elles, triple si l'on en superpose trois, et ainsi de suite.

On appelle *capacité* d'un conducteur la charge C nécessaire pour le porter au potentiel 1. Si donc q est la charge nécessaire pour le porter au potentiel V, on aura

$$C = \frac{q}{V},$$

ce qui définit les dimensions et l'unité de capacité.

§ 17. — *Énergie d'un système de corps électrisés.*

On appelle énergie d'un système de corps électrisés le travail nécessaire pour les amener de l'infini à leurs positions actuelles. Il en résulte, en vertu du principe de la conservation de l'énergie, que, pour les amener d'une position où leur énergie a la valeur Π à de nouvelles positions où elle est Π', le travail à dépenser est $\Pi' - \Pi$ quel que soit le chemin parcouru.

Il résulte aussi de cette définition que l'énergie est du travail. Son expression, comme on le voit de suite par la

définition du potentiel, est

$$\Pi = \Sigma V q,$$

la somme des produits du potentiel V de chaque corps par la quantité totale d'électricité libre qui s'y trouve.

IV. — Définition et dimensions des grandeurs électrodynamiques.

Les principales quantités qu'on a à considérer en électrodynamique, sont : 1° l'intensité du courant, dont nous nous sommes déjà occupé ; 2° sa force électromotrice ; 3° sa résistance.

§ 18. — *Loi élémentaire de Ohm. — Résistance en un point d'un conducteur.*

Soient I l'intensité du courant dans un conducteur linéaire ; E_p la force électromotrice en un point du circuit, c'est-à-dire l'action totale exercée sur l'unité de masse d'électricité positive qui se trouverait en ce point du courant ; S la section du circuit en ce même point.

La loi de Ohm dit que la force électromotrice E_p est proportionnelle au courant $\frac{I}{S}$ rapporté à l'unité de surface, c'est-à-dire que

$$E_p = K \frac{I}{S}, \tag{8}$$

K étant une constante dépendant uniquement de la nature de la matière qui forme le circuit au point considéré et qu'on nomme la résistance de la matière en ce point.

§ 19. — *Loi intégrale de Ohm pour un circuit linéaire.*

Définissons la position d'un point d'un circuit linéaire par l'arc s qui le sépare d'un point particulier pris pour

origine, de sorte que E_p est une fonction de s; il en est de même de S et de K si la section du conducteur est variable et si le circuit n'est pas formé du même métal dans toute sa longueur; l'intensité du courant est, au contraire, la même dans toutes les sections. Si donc on multiplie les deux membres de l'équation précédente par ds et qu'on intègre dans toute la longueur du circuit, il vient

$$\int E_p\, ds = I \int \frac{K\, ds}{S}. \tag{9}$$

C'est là l'expression véritable de la loi de Ohm telle qu'on l'applique généralement dans la pratique.

§ 20. — *Force électromotrice et résistance intégrale d'un circuit.*

Le premier membre se nomme la force électro-motrice totale du circuit; nous la désignerons par E; le coefficient de I dans le second membre se nomme la résistance totale du circuit; nous l'appellerons R, de sorte que

$$E = \int E_p\, ds, \quad R = \int \frac{K\, ds}{S}. \tag{10}$$

Pour un circuit homogène de section constante et de longueur L, on a

$$R = \frac{K}{S} \int ds = \frac{KL}{S}. \tag{11}$$

c'est-à-dire que la résistance d'un tel circuit est proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa section.

Mais quel que soit le conducteur, quelles que soient sa section, sa résistance et la force électromotrice en ses divers points, l'équation (9) subsiste et avec les notations indiquées devient

$$E = RI \tag{12}$$

§ 21. — *Loi de Joule.*

La loi de Joule qu'on déduirait facilement de la loi de Ohm, et *vice versa,* dit que le travail produit dans chaque unité de temps, par un courant I dans un circuit de résistance R, est représenté par le produit RI^2, ou, en vertu de (12), par le produit EI de la force électromotrice totale du circuit par l'intensité du courant qu'elle fait naître. Donc, dans un temps T, le travail produit est EIT ou Eq, en désignant par q la quantité d'électricité qui traverse une section du courant dans le temps T.

Ainsi, le produit Eq de la force électromotrice d'un circuit par une quantité d'électricité est un travail; nous avons vu qu'il en est de même du produit Vq d'un potentiel par une quantité d'électricité. Donc : *un potentiel et la force électromotrice d'un circuit sont deux quantités de même nature, pouvant, par suite, être rapportées à une seule et même unité.*

C'est d'ailleurs aussi ce qui résulterait de la définition $E = \int E_p\, ds$ de la force électromotrice d'un courant, laquelle prouve que cette quantité a les mêmes dimensions que le produit de E_p par une longueur. Ce sont là aussi les dimensions d'un potentiel, ainsi que le prouve le Tableau.

L'unité de potentiel étant définie ainsi que l'unité de courant, l'équation (12) définit l'unité et les dimensions de la résistance R d'un circuit et, par suite, l'équation $R = \frac{KL}{S}$ définit l'unité et les dimensions de la résistance K en un point.

§ 22. — *Rapport des unités.*

Les colonnes 4, 5, 6 du Tableau donnent les dimensions des diverses quantités en longueur, temps et force, ce qui est beaucoup plus simple qu'en longueur, temps et masse.

Ainsi, pour la quantité de fluide électrique, en faisant $q = q'$, $r = \mathrm{L}$ dans la formule de Coulomb, on a $q = \mathrm{F}^{\frac{1}{2}}\mathrm{L}f^{-\frac{1}{2}}$, d'où, en mesure électro-statique $(f = 1)$: $q = \mathrm{F}^{\frac{1}{2}}\mathrm{L}$; en mesure électro-magnétique $\left(f = \omega^2 = \frac{\mathrm{L}^2}{\mathrm{T}^2}\right)$ $q = \mathrm{F}^{\frac{1}{2}}\mathrm{L}\omega^{-1} = \mathrm{F}^{\frac{1}{2}}\mathrm{T}$ et pour le rapport de la mesure électro-magnétique à la mesure électro-statique, $\frac{1}{\omega}$.

Donc, comme la mesure d'une quantité est en raison inverse de l'unité à laquelle elle est rapportée, on a

$$\omega = \frac{\text{Unité électro-magnétique de quantité}}{\text{Unité électro-statique de quantité.}}$$

On trouve les dimensions des autres grandeurs facilement de proche en proche par les formules de définition (col. 3).

La capacité et la résistance ne dépendent que des unités de longueur et de temps. La première, en mesure électro-statique, est une simple longueur. La capacité, en mesure électro-statique, d'un conducteur sphérique est son rayon, c'est-à-dire que, pour porter un conducteur sphérique au potentiel 1, il faut lui communiquer une quantité d'électricité numériquement représentée par son rayon.

En mesure électro-magnétique, une résistance est une vitesse, c'est-à-dire que, si on change les unités fondamentales, elle change comme une vitesse. C'est en ce sens qu'on dit une résistance exprimée en centimètres-secondes.

V. — Définition et dimensions des grandeurs magnétiques.

§ 23. — *Loi de Coulomb pour le magnétisme.*

Deux particules magnétiques μ et μ', comme deux particules électriques, se repoussent ou s'attirent, suivant

qu'elles sont de même nature ou de natures contraires; leur action est proportionnelle à leurs masses et en raison inverse du carré de leur distance, de sorte que, si r est leur distance, cette action est

$$F = k' \frac{\mu\mu'}{r^2},$$

k' étant, comme f, un coefficient parasite qui deviendra égal à 1, si l'on adopte pour unité de masse magnétique (ou, comme on dit parfois, de pôle magnétique, terme mieux approprié) la masse qui, placée à l'unité de distance d'une masse identique, exercerait, sur elle, une répulsion égale à l'unité de force. Alors la formule ci-dessus deviendrait

$$F = \frac{\mu\mu'}{r^2},$$

et les dimensions d'une masse ou d'un pôle magnétique s'obtiendraient en faisant $\mu = \mu', r = L$, d'où

$$\mu = F^{\frac{1}{2}}L = M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}$$

c'est-à-dire que ces dimensions seraient les mêmes que celles trouvées pour une quantité d'électricité en mesure électro-statique.

§ 24. — *Réflexions sur le choix de l'unité de pôle magnétique.*

Si l'on avait eu à constituer les unités magnétiques avant les découvertes d'OErstedt et d'Ampère, c'est cette unité qu'on eût choisie comme étant incontestablement la plus commode au point de vue du magnétisme considéré comme science spéciale et distincte. Mais aujourd'hui ce serait une faute très grave de créer des unités en envisageant séparément deux branches de la science aussi confondues que l'électricité et le magnétisme, au lieu de les viser dans

leur ensemble, parce qu'il faudrait ensuite rendre ces unités comparables à l'aide d'un coefficient analogue à l'équivalent mécanique de la chaleur; il faudrait recourir à ce coefficient toutes les fois qu'on aurait à comparer des phénomènes électro-dynamiques et des phénomènes magnétiques. — Or, la nécessité d'une telle comparaison s'impose dans toutes les applications industrielles de l'électricité; car, dans toutes, c'est un champ magnétique qu'on crée tantôt avec des aimants, tantôt avec des courants et presque toujours avec les deux réunis, c'est-à-dire, avec des courants et des noyaux de fer doux aimantés par ces courants mêmes.

Nous devons donc disposer de la constante k' de façon à éviter l'emploi de tout coefficient lorsqu'on a à mettre en parallèle les effets des courants et ceux des aimants.

Ce sont encore les découvertes d'Ampère qui permettent de résoudre ce problème.

§ 25. — *Loi d'Ampère sur l'électro-magnétisme.*

Ampère a montré qu'une petite aiguille aimantée produit exactement les mêmes effets magnétiques qu'un petit courant dont le plan serait perpendiculaire à l'aiguille, qui serait dirigée de droite à gauche pour un observateur placé suivant l'aiguille, les pieds au pôle Sud, la tête au pôle Nord, pourvu qu'entre le produit SI de l'intensité de ce courant par la surface de l'aire qu'il limite et le moment magnétique de l'aiguille, c'est-à-dire le produit μL de la quantité de fluide concentré en chacun de ses deux pôles par sa longueur L, existe la proportion

$$\mu L\sqrt{k'} = SI\sqrt{k}.$$

On vérifie du reste sans difficulté que les deux membres de cette égalité sont homogènes, quels que soient les coefficients k et k' des formules de Coulomb et d'Ampère;

car, en vertu de ces formules, chaque membre est homogène au produit $F^{\frac{1}{2}} L^2$ de la racine carrée d'une force par le carré d'une longueur.

Donc, si on veut faciliter le passage qui est à faire constamment des phénomènes électriques aux phénomènes magnétiques et *vice versa*, il convient de disposer de l'unité de fluide magnétique, de façon que le coefficient k' de la formule de Coulomb devienne égal, non pas à l'unité, mais au coefficient k de la formule d'Ampère, et alors, entre un aimant et le courant équivalent, on aura la relation débarrassée et tout coefficient parasite

$$\mu L = SI,$$

et c'est cette relation qui définit l'unité de pôle magnétique une fois l'unité de courant admise.

On aura donc, en résumé, en mesures électro-statiques :

$$f = 1, \quad k = k' = \frac{1}{\omega^2}$$

et en mesures électro-magnétiques

$$f = \omega^2, \quad k = k' = 1.$$

et ainsi se trouvent rattachées, dans ces deux systèmes de mesures, aux trois unités fondamentales, les grandeurs électriques et magnétiques à l'aide du coefficient unique et inévitable, si l'on veut avoir des unités fondamentales métriques et décimales, ω.

D'ailleurs, ce qui a été dit plus haut de la masse électrique, du potentiel électrique, du champ électrique, de l'énergie d'un système de conducteurs, s'applique exactement, en remplaçant le mot *électrique* par le mot *magnétique*, à la masse, au potentiel, au champ magnétique et à l'énergie d'un système d'aimants.

Les dimensions de ces diverses quantités ont la même forme, en remplaçant seulement la lettre f de la formule de Coulomb par la lettre k' ou son égale k, ce qui ne veut

pas dire que les dimensions soient les mêmes, puisque la constante k a, dans les deux systèmes de mesures, des dimensions autres que celles de la constante f, comme le montrent leurs expressions qui viennent d'être reproduites.

VI. — Unités fondamentales et pratiques.

§ 26. — *Unités fondamentales* C.G.S.

Par ce qui précède, les unités électro-statiques et électro-magnétiques relatives soit à l'électricité, soit au magnétisme ou à l'électro-magnétisme, ainsi que leurs rapports, se trouvent parfaitement définies dès qu'on a choisi trois unités fondamentales.

Il s'agissait donc en premier lieu, pour le Congrès, d'arrêter le choix de ces unités. Il a adopté, pour toutes les recherches *purement scientifiques* relatives à l'électricité, les unités fondamentales du système métrique décimal, telles qu'elles avaient été adoptées par l'Association britannique.

Unité de longueur : le centimètre.

Unité de temps : la seconde sexagésimale de temps moyen.

Unité de masse : la masse d'un centimètre cube d'eau à 4°,1, qu'on a appelée le *gramme-masse* (1).

Toutes les unités dérivées de ce système se nomment les unités C.G.S (centimètre-gramme-seconde).

§ 27. — *Dyne ou unité* C.G.S *de force.*

L'unité C.G.S. de force se nomme la *dyne*. C'est, d'après la règle donnée au § 5, $\left(\frac{1}{g}\right)^{\text{ième}}$ du poids de 1^{cc}

(1) Gauss, dans ses recherches sur le magnétisme, avait adopté les unités fondamentales : millimètre, milligramme-masse, seconde.

d'eau distillée à $4°,1$, la pesée pouvant se faire n'importe en quel lieu.

Supposons-la faite à Paris. Alors le poids du centimètre cube d'eau est ce que nous appelons le *gramme-poids*, que j'appellerai simplement le *gramme*.

D'ailleurs, la gravité à Paris est, en centimètres-secondes, $g' = 100$, $g = 980,88$: donc

$$\text{dyne} = \frac{\text{gramme}}{980,88},$$

soit un peu plus d'un milligramme.

Une kilo-dyne ou 1000 dynes, ce serait un peu plus d'un gramme.

Une mégadyne ou 1 000 000 de dynes, ce serait un peu plus d'un kilogramme.

C'est donc la mégadyne qui aurait remplacé le kilogramme si, suivant une proposition présentée au Congrès, les unités C.G.S avaient été adoptées même en dehors de l'électricité. Mais, sur les observations d'un membre français, la proposition a été retirée, et en effet, on eût difficilement fait comprendre aux négociants qu'un Congrès d'électriciens eût qualité pour les obliger désormais à peser leurs denrées en mégadynes.

§ 28. — *Erg ou unité* C.G.S *de travail.*

L'unité C.G.S de travail se nomme l'*erg*. L'erg est la dyne-centimètre. Donc :

$$\begin{aligned}\text{erg} &= \frac{\text{gramme-centimètre}}{980,88}\\ &= \frac{\text{kilogrammètre}}{100000 \times 980,88} = \frac{\text{kilogrammètre}}{10^7 \times g},\end{aligned}$$

g étant $9,8088$, c'est-à-dire étant exprimé en mètres-secondes, soit à peu près $\frac{\text{kilogrammètre}}{10^8}$.

§ 29. — *Unités fondamentales pratiques adoptées dans les applications de l'électricité.*

Les unités fondamentales C.G.S seront employées, comme nous l'avons dit, dans les applications scientifiques de l'électricité; mais dans les applications industrielles elles donneraient des unités électriques beaucoup trop petites. On a alors, avec l'Association britannique, adopté, au point de vue des applications industrielles, les unités fondamentales suivantes :

Longueur : le quart du méridien terrestre, soit 10 millions de mètres ou 10^9 centimètres.

Temps : on conserve la seconde.

Masse : $\frac{1}{10^{11}}$ du gramme-masse.

Ainsi, pour passer des unités fondamentales C.G.S aux unités fondamentales pratiques relatives à l'électricité, il faut multiplier les premières respectivement par

$$\lambda = 10^9, \quad \tau = 1, \quad \mu = 10^{-11}.$$

§ 30. — *Unités pratiques de force et de travail.*

Les dimensions de la force et du travail étant respectivement (§ 3)

$$LT^{-2}M, \quad L^2T^{-2}M,$$

les unités pratiques de force et de travail seront

$$\lambda\tau^{-2}\mu \text{ dynes}, \quad \lambda^2\tau^{-2}\mu \text{ ergs}$$

ou

$$\frac{\text{dyne}}{100}, \quad 10^7 \text{ ergs},$$

ou (§ 28)

$$\frac{\text{gramme-poids}}{9808} \text{ et } \frac{\text{kilogrammètre}}{g},$$

g étant exprimé en mètres. L'unité pratique de travail est donc sensiblement $\frac{\text{kilogrammètre}}{10} = $ hectogrammètre.

§ 31. — *Comment on aurait pu éviter l'introduction de la dyne et de l'erg.*

Tout en adoptant, comme troisième unité fondamentale, la masse, ce qui, au point de vue de l'étalon, est incontestablement plus naturel, on aurait pu maintenir, comme unité de force, le gramme-poids de Paris, qui est répandu partout, et comme unité de travail le gramme-centimètre, au lieu des nouvelles unités la dyne et l'erg, qui, dans les pays où l'on a adopté le système métrique français, n'entreront jamais dans les mœurs et ne seront jamais utilisées qu'en électricité; elles resteront dans le domaine de la science, alors qu'il y aurait eu le plus grand intérêt à ce que les unités électriques pussent un jour être enseignées, comme les autres unités métriques, dans les écoles primaires. Si l'électricité a l'avenir qu'on suppose, c'est à ce résultat qu'il eût fallu viser. Il eût suffi pour cela d'adopter, comme étalon de masse, la masse de $908^{cc},88$ d'eau distillée à $4^{o},1$. Alors l'unité de force en un lieu quelconque (§ 4) eût été le poids de $\frac{908,88}{g'}$ centimètres cubes d'eau, g' étant la gravité exprimée en centimètres-secondes, en ce lieu. Or :

1° A Paris, $g' = 908,88$; l'unité de poids eût donc été *partout le gramme-poids de Paris.*

2° Et en pratique, on aurait pu dire plus simplement que partout l'unité de poids est le gramme. C'eût été infiniment plus avantageux.

§ 32. — *Unités pratiques de l'électricité.*

Maintenant, des deux systèmes d'unités électriques, les systèmes électro-statique et électro-magnétique, lequel convient-il d'adopter ? Au point de vue scientifique, c'est indifférent, puisqu'on passe de la mesure électro-statique d'une

quantité quelconque à sa mesure électro-magnétique, ou *vice versa,* en multipliant la première par un facteur connu ω ou $\frac{1}{\omega}$, ou ω^2, ou $\frac{1}{\omega^2}$ (col. 7.) Mais, au point de vue pratique, il convient d'adopter celle des deux mesures qui évite l'emploi de ce facteur pour les quantités les plus usuelles. Or, il est certain que, dans les applications de l'électricité, soit à l'éclairage, soit au transport de la force, soit à la télégraphie ou à la téléphonie, ce sont les effets électro-magnétiques qui sont toujours en jeu. Donc il est préférable de rendre égal à l'unité les facteurs k' et k relatifs au magnétisme et à l'électro-dynamique plutôt que le facteur f relatif à l'électro-statique. De cette façon, on évite l'introduction de tout coefficient dans les mesures magnétiques, telles que masse, moment, potentiel, énergie et champ magnétiques, dans le calcul des actions électromotrices ou électro-magnétiques des courants.

C'est pour ces motifs que le Congrès, d'accord avec l'Association britannique, a adopté, en principe, comme unités pratiques, les unités électro-magnétiques qui, d'ailleurs, étaient déjà usitées en France et dans plusieurs autres pays. Toutefois, en Allemagne, on a fait usage des mesures électro-statiques et, au Congrès, des hommes dont l'opinion est naturellement d'un grand poids, tels que M. Clausius et M. Wiedemann, ont soutenu la supériorité des unités électro-statiques, comme plus simples, plus naturelles, plus faciles à comprendre.

Mais le fait qu'il faut alors employer le facteur $\frac{1}{\omega^2}$ dans la formule d'Ampère et dans celle de Coulomb pour le magnétisme a déterminé le Congrès à donner la préférence aux unités anglaises.

§ 33. — *Étalon de résistance.* — *Ohm.*

Le Congrès a d'ailleurs adopté pour la pratique les unités fondamentales spécifiées plus haut.

L'unité électro-magnétique de résistance qui répond à ces unités fondamentales est parfaitement déterminée; elle a conservé le nom d'*ohm*, sous lequel elle a été désignée par l'Association britannique. Il fallait constituer un étalon aussi parfait et aussi inaltérable que possible de l'ohm, comme on a un étalon du mètre.

Les étalons construits par l'Association britannique sont formés d'un alliage de platine et argent. Le mercure a paru mieux approprié, parce qu'il est plus facile à obtenir pur et toujours semblable à lui-même et parce que sa résistance est moins sujette à varier avec le temps que celle des métaux solides.

Nous devons rappeler ici que c'est Pouillet qui, le premier, a fait usage du mercure comme étalon de résistance et qui avait proposé d'adopter pour cet étalon une colonne de mercure de 1^{mm} de diamètre et 1^{m} de longueur.

L'étalon Siemens, usité en Allemagne, ne diffère de celui de Pouillet que parce que la colonne de mercure a 1^{mmq} de section.

Le Congrès a décidé en principe que l'étalon serait, comme celui de Siemens, formé d'une colonne de mercure de 1^{mmq} de section; mais sa longueur ne peut pas être de 1^{m}; elle aura une valeur déterminée d'après sa définition et ses rapports avec les trois unités fondamentales adoptées pour la pratique.

Le Congrès a proposé, en principe, qu'une Commission internationale fût nommée à l'effet de déterminer, par des expériences précises, la valeur exacte de cette longueur. Des faits déjà connus, il résulte qu'elle sera comprise entre $1^{m},04$ et $1^{m},05$, c'est-à-dire que l'ohm est d'environ $\frac{1}{20}$ plus grand que l'étalon de Siemens.

Une fois l'ohm construit matériellement, on peut y rattacher la définition de toutes les autres unités, comme on rattache celles des unités du système métrique au mètre.

§ 34. — *Ampère.*

L'unité d'intensité a reçu du Congrès le nom d'*ampère* à la place de celui de *weber* qu'il portait précédemment.

Le travail $\mathfrak{T}$ exprimé en unités pratiques de travail, c'est-à-dire en $\frac{1^{\text{kgm}}}{g}$, fourni par seconde par un courant d'intensité I dans un circuit de résistance R, est

$$RI^2 = \mathfrak{T},$$

d'où pour

$$\mathfrak{T} = 1, \quad R = 1^{\text{ohm}},$$

on a

$$I = 1^{\text{ampère}}.$$

Ainsi 1 ampère est un courant qui produit un travail de $\frac{1^{\text{kgm}}}{g}$ par seconde (ou la chaleur équivalente) dans un circuit de 1 ohm de résistance.

§ 35. — *Volt.*

L'unité de force électromotrice ou de potentiel (nous avons vu que c'était la même) a reçu le nom de *volt*.

La loi d'ohm,

$$E = RI,$$

donne $E = 1^{\text{volt}}$ pour $I = 1^{\text{amp}}$, $R = 1^{\text{ohm}}$.

Ainsi, le volt est la force électromotrice nécessaire pour produire un ampère dans un circuit de 1 ohm.

C'est à peu près la force électromotrice d'un élément de pile Daniell. On pourrait constituer exactement aussi un étalon de volt.

§ 36. — *Coulomb.*

L'unité pratique de quantité d'électricité a reçu du Congrès le nom de *coulomb*. La formule

$$q = \mathrm{IT}$$

donne, pour $\mathrm{T} = 1^{s}, \mathrm{I} = 1^{\mathrm{amp}}, q = 1^{\mathrm{coul}}$.

Ainsi, 1 coulomb est la quantité d'électricité qui s'écoule par seconde dans un courant de 1 ampère.

§ 37. — *Farad.*

L'unité de capacité a conservé le nom de *farad*. La formule

$$\mathrm{C} = \frac{q}{\mathrm{V}}$$

donne, pour $q = 1^{\mathrm{coul}}, \mathrm{V} = 1^{\mathrm{volt}}, \mathrm{C} = 1^{\mathrm{farad}}$.

1 farad est la capacité d'un condensateur qui, pour une charge de 1 coulomb, donne une force électromotrice de 1 volt, c'est-à-dire donnerait à peu près le potentiel d'un élément de pile Daniell.

On emploie plus souvent le microfarad, qui vaut un millionième de farad.

§ 38. — *Relations entre les unités* C.G.S *et les unités pratiques.*

Ayant défini les unités pratiques à l'aide d'un étalon, pour avoir leurs relations avec les unités C.G.S, il suffit d'observer que, pour passer des unités fondamentales C.G.S aux unités fondamentales pratiques, il faut multiplier les premières par

$$\lambda = 10^{9}, \quad \tau = 1, \quad \mu = 10^{-11},$$

et par suite, en désignant par φ la quantité par laquelle est multipliée la force, on aura (§ 4) :

$$\varphi = \lambda\tau^{-1}\mu = 10^{-2},$$

d'où, par le tableau des dimensions, on trouve :

Ohm....	$\lambda\tau^{-1} = 10^{9}$	unités électromagnétiques C.G.S de résistance.
Ampère..	$\tau\varphi^{\frac{1}{2}} = 10^{-1}$	unités électromagnétiques C.G.S de courant.
Volt.....	$\varphi^{\frac{1}{2}}\lambda\tau^{-1} = 10^{8}$	unités électromagnétiques C.G.S de force électromotrice.
Coulomb.	$\varphi^{\frac{1}{2}} = 10^{-1}$	unités électromagnétiques C.G.S de quantité.
Farad...	$\lambda^{-1}\tau^{2} = 10^{9}$	unités électromagnétiques C.G.S de capacité.

qui permet de passer des unités pratiques aux unités électro-magnétiques C.G.S, et *vice versa*.

Il faut, d'autre part, multiplier par les inverses des facteurs de la colonne (7) pour passer des unités électro-magnétiques C.G.S aux unités électrostatiques C.G.S.

On a ainsi toutes les relations entre les diverses unités.

SUR LA GALACTINE;

PAR M. A. MÜNTZ.

En examinant, au point de vue de la composition chimique, les organes des végétaux, on est frappé de l'abondance des substances non définies qu'on y rencontre. L'analyse quantitative des graines, des feuilles, des tiges,

des racines, employées à l'alimentation de l'homme ou des animaux domestiques, montre que la somme des corps déterminés comme espèces chimiques est loin d'atteindre le poids de la matière sur laquelle on a opéré et qu'il existe, par conséquent, en grande quantité, des substances qui échappent à notre investigation. Dans certains cas, la somme de ces substances dépasse le tiers du poids des parties sur lesquelles on a opéré.

Parmi ces substances, quelques-unes paraissent se rapprocher des hydrates de carbone et des corps pectiques; d'autres, plus riches en carbone, ont quelque analogie avec les tannins et les résines oxygénées. L'étude de ces corps, qui jouent un rôle comme éléments constitutifs des organes végétaux et comme substances alimentaires, présente un grand intérêt. A la suite de recherches sur l'alimentation, nous avons été amené à aborder ce sujet, et nous commençons par la description de la gomme galactique, que nous avons isolée, et que ses réactions très nettes permettent de regarder comme une espèce chimique définie. Cette gomme se trouve, en grande quantité, dans certaines graines, principalement dans celles des légumineuses.

Pour la préparer, on broie au moulin la graine de luzerne (*Medicago sativa*) et on la délaye dans cinq fois son poids d'eau contenant 3 pour 100 d'acétate neutre de plomb, en ayant soin d'agiter la masse de temps en temps. Après deux ou trois jours de digestion, on exprime la pâte glaireuse qui s'est formée et on laisse déposer le liquide recueilli. Après quelques heures de repos, on décante la partie claire et l'on y ajoute un petit excès d'acide oxalique en solution, pour précipiter le plomb et éliminer, en même temps, une certaine quantité de chaux qui paraît combinée à la gomme. On laisse de nouveau déposer pour décanter le liquide clair. Nous conseillons d'opérer par

décantation, parce que la filtration est lente. La liqueur, légèrement visqueuse, mais très limpide, qu'on a obtenue, est additionnée d'une fois et demie son volume d'alcool à 92°. Il se dépose immédiatement une masse filamenteuse blanche, qui reste attachée à la baguette avec laquelle on remue le liquide. On jette sur un linge, on exprime, on lave avec de l'eau fortement alcoolisée, après avoir émietté la matière, et on exprime de nouveau. On sèche à l'air, on dissout dans l'eau froide et l'on précipite une seconde fois par l'alcool.

Un autre mode de préparation consiste à traiter la farine de graine de luzerne par dix fois son poids d'eau, à exprimer après deux ou trois jours de digestion, en ajoutant au liquide obtenu, par petites portions, du sous-acétate de plomb en solution, aussi longtemps qu'une nouvelle addition donne un précipité coloré en jaune. A ce moment, on filtre et l'on ajoute à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On obtient un caillot blanc qu'on exprime, qu'on lave à plusieurs reprises et qu'on décompose ensuite par un léger excès d'acide sulfurique étendu, après l'avoir délayé dans l'eau. Le liquide, filtré ou décanté, est précipité par l'alcool et traité comme précédemment. Ainsi préparée, la matière contient de petites quantité de sulfates de chaux.

Après la dessiccation, cette gomme se présente sous la forme de rognons parfaitement blancs, translucides, contenant généralement un peu de matière minérale, et quelquefois des traces de matières azotées; elle se gonfle dans l'eau en se dissolvant lentement, à la manière de la gomme arabique. La solution est visqueuse, mais limpide; elle ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, mais par les acétates basiques; elle se comporte généralement, vis-à-vis des combinaisons métalliques, comme la gomme arabique.

Sa composition est celle des gommes :

	I (¹).	II (²).	Théorie pour $C^{12}H^{10}O^{10}$.
Carbone............	44,54	44,30	44,44
Hydrogène..........	6,11	6,17	6,17
Oxygène (par différence).	49,35	49,53	49,39
	100,00	100,00	100,00

Elle est dextrogyre ; une solution aqueuse contenant, pour 100cc, 1gr,84 de gomme a donné, observée à la flamme du sodium, une déviation de 3°6'. Son pouvoir rotatoire, calculé à l'aide de la formule de M. Berthelot, est donc de + 84°,6.

Elle donne naissance à de grandes quantités d'acide mucique, lorsqu'on l'attaque par l'acide azotique.

Traitée à la température de 100° par de l'eau contenant 2 pour 100 d'acide sulfurique, elle se transforme en une matière sucrée, douée d'un pouvoir rotatoire et capable de réduire la liqueur cupropotassique. Cette transforma-

(¹) Matière... 0gr,662 = { Matière organique....... 0gr,547 ; Eau hygrométrique...... 0,082 ; Matières minérales...... 0,033 }

Acide carbonique obtenu.	0gr,894	Carbone................	0gr,2437
		Pour 100 de mat. organ.	44,54
Eau obtenue............	0,383		
— Eau hygrométrique ...	0,082		
Eau dosant l'hydrogène..	0,301	Hydrogène..............	0,0334
		Pour 100 de mat. organ.	6,11

(²) Matière... 0gr,630 = { Matière organique...... 0gr,5493 ; Eau hygrométrique..... 0,0727 ; Matières minérales..... 0,0080 }

Acide carbonique obtenu.	0gr,892	Carbone................	0gr,2433
		Pour 100 de mat. organ.	44,29
Eau obtenue............	0,378		
— Eau hygrométrique....	0,727		
Eau dosant l'hydrogène..	0,3053	Hydrogène..............	0,0339
		Pour 100 de mat. organ.	6,17

tion s'opère avec lenteur. Une solution contenant, pour 100^{cc}, 5^{gr} de gomme et 2^{gr} d'acide sulfurique, chauffée à 100°, a donné :

Au bout de trois minutes, $0^{gr},76$ de glucose ; l'alcool précipite abondamment. Au bout de quinze minutes, $1^{gr},40$ de glucose ; l'alcool précipite moins abondamment. Au bout d'une heure, 2,41 de glucose ; plus de précipité par l'alcool. Au bout de trois heures vingt-cinq minutes, 3,31 de glucose ; plus de précipité par l'alcool.

La transformation en sucre est donc graduelle et paraît précédée de la production de corps intermédiaires.

En traitant la gomme dissoute par de l'acide sulfurique étendu, pendant cinq heures, à 100°, saturant par le carbonate de chaux et amenant à l'état sirupeux le produit de cette transformation, on ne tarde pas à obtenir des cristaux durs, brillants, qu'il est facile de purifier par l'expression et par des cristallisations répétées dans l'alcool ; il reste une partie sucrée incristallisable.

Les cristaux, peu solubles dans l'alcool froid, se dissolvent dans l'alcool bouillant, d'où ils se déposent sous la forme de croûtes cristallines. Leur saveur est faiblement sucrée ; ils sont très différents de l'arabinose, sucre que l'on obtient généralement en traitant les gommes par les acides étendus. Toutes leurs propriétés les rapprochent du galactose de M. Fudakowsky, que l'on obtient par le dédoublement du sucre de lait.

La comparaison avec le galactose, retiré du sucre de lait, a montré l'identité complète des deux produits. Les caractères de solubilité, les réactions chimiques (production d'acide mucique), les points de fusion sont les mêmes ; on a trouvé :

Galactose du sucre de lait, commencement de fusion, 161° ; fusion complète entre 161° et 163°. Sucre de la gomme, commencement de fusion, 161° ; fusion complète entre 161° et 163°.

Le point de fusion de l'arabinose est voisin de 143°.

Le pouvoir rotatoire, pris comparativement, dans les mêmes conditions de concentration et de température ([1]), a été identique pour les deux sucres ; 4gr,24 de galactose préparés avec le sucre de lait et préalablement séchés à 100°, ont été dissous dans l'eau et soumis à une ébullition de deux minutes. Le volume total a été amené à 52cc. Observée au polarimètre, à la flamme du sodium, cette solution a donné une déviation de 13°,1. Vingt-quatre heures après, elle donnait une déviation de 13°.

Ce qui donne une moyenne de 13°,05. A l'aide de la formule de M. Berthelot, on obtient un pouvoir rotatoire de + 80,8.

On a pris également 4gr,24 de sucre de la gomme galactique, séchés dans les mêmes conditions ; on les a dissous à l'ébullition et amené le volume à 52cc. La déviation a été de 13°,1. Après vingt-quatre heures, elle a été de 13°.

Ce qui donne encore une moyenne de 13°,05 et un pouvoir rotatoire de + 80,8.

Ce pouvoir rotatoire n'est stable, pour les deux sucres, qu'après un certain temps de dissolution, ou après une courte ébullition.

Pour le sucre de la gomme on a trouvé, en dissolvant 3gr de matière dans 50cc d'eau, à 16°, que le pouvoir rotatoire était, après un quart d'heure, de + 133 ; après vingt-quatre heures, il était devenu stable à + 80,0.

La gomme extraite de la graine de luzerne est donc une substance distincte, caractérisée par un pouvoir rotatoire dextrogyre élevé et par la propriété de donner, sous l'influence des acides étendus, les produits de dédoublement du sucre de lait : du galactose cristallisé et un glucose dif-

---

([1]) On sait que ce pouvoir rotatoire varie avec la température et la concentration des liqueurs.

ficilement cristallisable. Nous proposons, en raison de cette dernière réaction, de lui donner le nom de *galactine* (¹).

Cette gomme est abondamment répandue dans les produits végétaux. Les graines de légumineuses, plus spécialement celles qui ne contiennent pas d'amidon, en renferment de grandes quantités. On en a trouvé dans les graines de luzerne, de trèfle, de mélilot, de genêt, d'acacias, etc. Quant aux graines de légumineuses contenant de l'amidon, elles ont en général dans leur testa beaucoup de pectate de chaux.

Cette gomme paraît localisée dans le testa : 10^{gr} de testa de graines de luzerne, contenant 14 pour 100 d'eau, ont donné $3^{gr},6$ de gomme, c'est-à-dire 42 pour 100 du testa sec.

Elle est digérée par les animaux; cependant, en traitant la gomme dissoute, pendant seize heures, à 38°, par la salive humaine ou par le suc pancréatique du chien, on n'a pu obtenir aucune réduction de la liqueur cuivrique, indiquant une saccharification.

La propriété remarquable de ce corps, de donner naissance à du galactose, ne peut-elle pas permettre de le regarder comme faisant partie des matériaux dans lesquels les femelles des herbivores puisent les éléments du sucre de lait, sécrété par leurs organes de lactation, et dont l'origine est encore entourée de mystère? Le sucre de lait est peu abondant dans le règne végétal ; il n'a été signalé, jusqu'à présent, que dans le suc du sapotiller, par M. G. Bouchardat (²). L'existence, dans des végétaux très répandus et employés à l'alimentation, de principes

---

(¹) Par analogie avec les corps neutres analogues, tels que l'arabine, l'inuline, etc.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t, LXXIII, p. 462.

comme celui dont je viens de retracer les caractères essentiels, montre que les éléments du sucre de lait se trouvent abondamment à la disposition des herbivores.

L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LES TERRES ARABLES DU NORD DE LA FRANCE;

Par M. LADUREAU,
Directeur de la Station agronomique du Nord.

Depuis de longues années, on dit et l'on écrit que l'emploi de l'acide phosphorique ou des phosphates dans les terres du Nord ne présente aucune utilité, que l'on ne voit pas la place où on les a employés, que les récoltes ne s'en ressentent en aucune manière, que les divers sols du Nord en renferment de telles quantités qu'il est tout à fait inutile d'en ajouter encore.

C'est M. Feneuille, pharmacien à Cambrai, qui a le premier reconnu, il y a quarante ans, que l'emploi des phosphates ne donnait lieu à aucun excédent de récolte; ses expériences ont été renouvelées par le savant regretté M. Kuhlmann, puis par M. Corenwinder, et enfin par nous-même dans un grand nombre de terres différentes de notre région. Soit que l'on employât les vieux noirs, les phosphates fossiles finement pulvérisés, ou même les superphosphates, le résultat était toujours le même, presque négatif.

En faisant l'analyse des sols expérimentés, on reconnaissait qu'ils renfermaient des quantités notables d'acide phosphorique sous forme de phosphates de chaux, de fer et d'alumine; dans beaucoup d'entre eux, on trouvait

même une partie de cet acide phosphorique soluble dans l'acide acétique.

La présence de ces quantités élevées d'acide phosphorique dans les terres du Nord doit être attribuée, en partie du moins, à l'emploi de doses considérables d'engrais humain liquide, dit engrais flamand, probablement parce que les cultivateurs flamands y ont eu recours depuis des temps immémoriaux. M. Corenwinder, analysant, il y a quelques années, les terres d'une localité voisine de Lille, Marcq-en-Barœul, où tous lés cultivateurs fument leurs champs depuis des siècles avec les déjections liquides des habitants de Lille, y trouva une quantité très considérable de phosphates.

Il n'en est cependant pas de même dans tous les sols de notre fertile contrée, ainsi que va le montrer l'expérience dont nous allons rendre compte.

Quelques cultivateurs de notre région ayant remarqué ou appris que, par suite de la richesse naturelle du sol en phosphates, l'emploi de ces sels était sans utilité, et qu'ils pouvaient obtenir de belles et abondantes récoltes au moyen d'engrais purement azotés, tels que les sels ammoniacaux, les nitrates de soude et de potasse, les déchets de laine, cuirs torréfiés, sangs desséchés, etc., se sont livrés à ce mode de culture et ont ainsi à peu près dépouillé leur sol des provisions de phosphates qui s'y étaient accumulées depuis des siècles. C'est ce que nous avons été appelé à constater à diverses reprises depuis quelques années, à la suite de l'abus des engrais azotés dont nous venons de parler, abus consommé par les cultivateurs dans le but d'obtenir des rendements de 80 à 100000^{kg} de betteraves à l'hectare.

Nous avons reconnu récemment un autre mode d'épuisement du sol, qui jusqu'ici n'a jamais été signalé à notre connaissance, et qui doit l'être, afin de prévenir les consé-

quences fâcheuses qu'il entraîne forcément à sa suite. Voici en quoi il consiste :

Il y a dans le nord de la France un assez grand nombre de cultivateurs qui sont en même temps industriels et qui distillent soit les betteraves, soit la mélasse des sucreries, soit le maïs; ne sachant que faire des résidus liquides de leur industrie, connus sous le nom de *vinasses*, ils les envoient dans leurs champs, où ils les distribuent par l'irrigation. Ces vinasses renferment tout l'azote, les sels de potasse et les phosphates enlevés au sol par les betteraves, et leur emploi à larges doses, comme il est pratiqué dans le Nord surtout, permet d'obtenir tous les deux ou trois ans une belle récolte de betteraves. Or c'est pour cette culture que l'on emploie uniquement les engrais dans toute la région betteravière : le blé, le seigle, l'avoine, les fourrages cultivés après la betterave se contentent de ce que celle-ci a laissé de matières fertilisantes dans le sol, car on ne leur rend pas de nouvel engrais. Cela pourrait aller ainsi longtemps, si ces récoltes n'enlevaient pas au sol des quantités considérables de phosphates, qui sont exportés du domaine sous forme de blé, seigle, avoine, etc. Qu'arrive-t-il donc, si le cultivateur qui emploie ce mode de fumure néglige d'y adjoindre une quantité de phosphates correspondante à celle que ses autres récoltes ont enlevée à sa terre? Que celle-ci s'appauvrit un peu à la fois et finit par se dépouiller presque complètement, au moins dans les couches supérieures du sol, de sa provision de phosphates.

C'est le fait que nous avons observé chez M. H..., cultivateur et distillateur à Houplin (Nord), qui, depuis une vingtaine d'années, cultivait alternativement la betterave et le blé, au moyen d'irrigations pratiquées tous les deux ans sur la même terre, avec les vinasses de sa distillerie et une très petite quantité de fumier. Bien que ses récoltes de bet-

teraves fussent toujours satisfaisantes, ce cultivateur avait reconnu que le nombre d'hectolitres de blé qu'il récoltait à l'hectare diminuait progressivement, et il observait de plus la grande facilité à verser des céréales qu'il cultivait. M'ayant consulté sur cet état de choses, il ne fut pas difficile de lui en expliquer la cause, l'analyse de son sol nous ayant démontré qu'il renfermait en proportions très convenables tous les éléments de fertilité, sauf l'acide phosphorique, qui avait complètement disparu de la couche supérieure du sol jusqu'à $0^m,35$ de profondeur.

Voici cette analyse :

Humidité	16,45
Matières organiques, humus, sels volatils	2,78
Argile, sable, sels minéraux fixes	80,77
	100,00

Azote ammoniacal	0,012	0,099
» organique	0,065	
» nitrique	0,022	
Potasse		0,035
Chaux		0,370
Magnésie		0,151
Alumine et oxyde de fer		3,259
Soude		0,084
Chlore		0,091
Acide sulfurique		traces
» phosphorique		néant

Nous avons donc conseillé à M. H... d'employer immédiatement, sur toute sa culture, des quantités élevées de phosphate de chaux soluble et insoluble ; depuis lors le rendement en blé devient satisfaisant, et les moissons échappent généralement à la verse qui les atteignait chaque année.

Il nous paraît utile d'insister sur ce point, et d'engager tous les propriétaires ou cultivateurs, chez lesquels cet accident se produit habituellement, à essayer sur leurs terres l'emploi des phosphates et superphosphates. Cela suffira, nous l'espérons, à les débarrasser de ce fléau.

Désirant voir quelle était l'utilité de l'acide phosphorique dans le sol, au point de vue de la culture de la betterave que nous étudions depuis quelques années, nous avons établi chez M. H..., dans une partie de son domaine qui n'avait pas encore reçu d'engrais phosphatés, un champ d'expériences dans lequel nous comparâmes l'emploi de deux phosphates fossiles de richesse différente, d'un superphosphate, et d'un mélange d'un superphosphate et de sulfate d'ammoniaque, avec une partie du champ n'ayant reçu aucun engrais afin de servir de base de comparaison.

Les phosphates fossiles étaient en poudre fine impalpable; ils furent répandus aussi uniformément que possible sur la parcelle d'expérimentation. La dose employée de chacun des engrais essayés correspondait à 100^{kg} d'acide phosphorique à l'hectare. Dans le dernier carré d'essai, on employa en outre 960^{kg} de sulfate d'ammoniaque, renfermant 20,80 pour 100 d'azote, soit 200^{kg} d'azote à l'hectare.

On trouvera dans le Tableau ci-après les résultats obtenus :

NUMÉROS d'ordre.	ENGRAIS EMPLOYÉ.	RICHESSE en acide phosphorique.	POIDS à l'hectare.	RENDEMENT en betteraves.	DENSITÉ du jus.	SUCRE par décilitre.	SELS.	COEFFICIENT salin.	SUCRE produit par hectare.
1.........	Rien.	»	kg »	kg 32400	° 5,1	10,16	0,95	10,6	kg 3292
2.........	Phosphate des Ardennes.	34,8	280	33800	5,2	10,64	0,81	13,1	3596
3.........	Phosphate de Bourgogne.	29,5	340	33400	5,3	10,81	0,95	11,3	3610
4.........	Superphosphate.	13,5	750	44700	5,1	10,20	0,90	11,3	4559
5.........	Phosphate et sulfate d'ammoniaque.	13,5	750	55400	4,8	9,47	0,87	10,8	5249

Ces résultats nous paraissent très intéressants. Ils nous montrent en effet que, si la betterave peut donner une récolte, faible il est vrai, mais ayant cependant quelque importance, dans un sol complètement privé d'acide phosphorique, elle éprouve un grand accroissement de poids lorsqu'on lui offre cet aliment dans un état où elle puisse facilement se l'assimiler, c'est-à-dire sous forme de superphosphates, qui renferment presque tout leur acide phosphorique à l'état soluble dans l'eau.

On voit dans le Tableau qui précède que les 100^{kg} d'acide phosphorique soluble en partie, fournis par le superphosphate, ont augmenté de 12300^{kg}, c'est-à-dire d'un bon tiers, le poids des betteraves récoltées à l'hectare.

Il est assez remarquable que la quantité d'acide phosphorique donnée sous forme de phosphate tribasique insoluble, quoique dans un état de division aussi grand que les moyens mécaniques le permettent, n'ait produit qu'une augmentation de 1000^{kg} et 1400^{kg} à l'hectare, augmentation presque insignifiante. Cela montre que, dans des terres neutres ou alcalines comme celles du Nord, l'emploi des noirs animaux et des phosphates fossiles ne peut produire que de très faibles résultats, tandis que les mêmes engrais employés dans les terres acides de la Bretagne et de la Vendée ont produit des merveilles.

Il faut donc que nous ayons recours aux superphosphates : on pourra objecter à cette assertion que l'acide phosphorique soluble des superphosphates, rencontrant dans le sol auquel on le mêle du carbonate de chaux, de l'alumine et de l'oxyde de fer, doit se transformer assez rapidement en phosphates insolubles de chaux, de fer et d'alumine : cela est exact; mais il n'en est pas moins vrai, et l'expérience le démontre, que l'état de division extrême où se trouve l'acide phosphorique ainsi précipité favorise singulièrement son absorption et son assimilation par les plantes.

Il convient de ne pas abandonner l'expérimentation que nous venons de décrire, sans faire remarquer l'effet extrêmement avantageux produit par l'emploi d'un sel azoté, le sulfate d'ammoniaque. Son adjonction au superphosphate a augmenté la récolte de 11 000^{kg} environ, ce qui démontre l'utilité des engrais azotés en mélange avec les phosphates dans la culture de la plante saccharifère.

Le but que nous avons poursuivi en publiant ces résultats est d'appeler l'attention des cultivateurs et des hommes de science qui les guident de leurs conseils sur l'épuisement de certaines terres produit par l'emploi répété et exclusif d'engrais incomplets, sur la nécessité de rendre au sol tous les éléments essentiels à la végétation qu'on lui enlève par les récoltes, et enfin sur le rôle et l'utilité de l'emploi des phosphates dans les grandes cultures industrielles du nord de la France, malgré l'opinion généralement accréditée, que ces engrais y sont employés en pure perte.

ADDITION ET CORRECTIONS

A LA NOTE SUR LES FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES ET SUR LA RÉUNION DE LA VAUQUELINITE ET DE LA LAXMANNITE;

PAR MM. DE KOKSCHAROW ET DES CLOIZEAUX.

Depuis l'impression de cette Note dans le numéro de mars, tome XXV, p. 421, des *Annales de Chimie et de Physique*, M. Damour s'est assuré que les croûtes mamelonnées ou terreuses, d'un vert serin, associées à la crocoïse sur des grès quartzeux que l'on a trouvés à Cogonhas do Campo (Brésil), constituent aussi un chromophosphate de plomb et cuivre ou une Laxmannite amorphe.

Une vérification des calculs a fait voir que deux erreurs de lecture dans les logarithmes avaient faussé le nombre

de minutes de quelques incidences (p. 426), et qu'il fallait les rectifier de la manière suivante :

	Lisez.	Au lieu de :
px adj........	148° 50′	148° 45′
py adj........	109° 44′	109° 54′
xx adj........	151° 56′	151° 52′
ma adj........	131° 14′	131° 28′
mx adj........	158° 41′	158° 44′
ym adj........	115° 16′	115° 6′
ym antér......	64° 44′	64° 54′
ym ant. adj....	110° 42′	110° 58′

SUR LA COMBUSTION DES DIAMANTS DU CAP;

PAR M. H.-E. ROSCOE.

Traduit par M. HALPHEN.

Il y a maintenant plus de quarante ans que MM. Dumas et Stas publiaient leurs recherches classiques sur le véritable poids atomique du carbone obtenu par la combustion du graphite et du diamant [1].

Depuis ce temps aucune observation sérieuse sur la combustion du diamant n'avait été publiée. La découverte des mines de diamant de l'Afrique du Sud ouvrant une source complètement nouvelle de cette pierre précieuse, il a paru intéressant de s'assurer dans quelle mesure les résultats de la combustion des diamants de cette source se trouveraient concorder ou non avec ceux que donnaient les pierres du Brésil.

Dans ces expériences, on s'est strictement conformé aux précautions prises par MM. Dumas et Stas.

Les expériences préliminaires faites avec le graphite ont confirmé l'assertion des chimistes précités, que des tubes contenant de la potasse caustique fondue ou de la soude ne

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 5.

suffisent pas à retenir la totalité de l'acide carbonique qui, n'étant pas absorbé, s'échappe des boules de Liebig qui contiennent une dissolution de potasse caustique : on eut donc recours à des tubes en U contenant de la pierre ponce purifiée, imbibée de potasse caustique. Par ce moyen, on trouva que tout l'acide carbonique était absorbé, et on employa ces tubes dans toutes les expériences.

L'oxygène fut recueilli sur une dissolution de soude caustique et purifié dans des tubes contenant de la pierre ponce imbibée de potasse caustique, puis dans des tubes contenant de la pierre ponce et de l'acide sulfurique concentré, et enfin dans un tube en U taré contenant les mêmes matières et qui dans aucun cas ne changea de poids.

L'appareil qui servit à peser le produit de la combustion était disposé de la manière suivante : 1° un tube en U taré contenant de la pierre ponce et de l'acide sulfurique; 2° deux séries de tubes de Liebig (forme Geissler) contenant une dissolution de potasse; 3° trois tubes en U contenant de la pierre ponce imbibée d'une solution de potasse caustique; enfin 4° deux petits tubes en U contenant de la pierre ponce et de l'acide sulfurique. Ces deux derniers tubes ont toujours été pesés séparément, et le dernier n'a accusé de changement de poids dans aucune des expériences.

La combustion des diamants a été faite dans une nacelle de platine tarée, placée dans un tube de porcelaine de Berlin vernie, dont la première partie contenait de l'oxyde de cuivre en granules. Ce tube était chauffé dans un fourneau à charbon de bois.

La cendre du diamant a été pesée et déduite dans chaque cas du poids originel du diamant.

Tous les joints ont été attachés avec soin et couverts extérieurement de paraffine aux points de jonction des tubes. Les pesées ont été faites par la méthode des oscillations, au moyen d'une balance sensible et éprouvée, par Oertling. Les diamants employés étaient des pierres brutes des mines de Kimberley de l'Afrique du Sud; dans toutes

les expériences ils ont été bouillis dans l'acide, et chauffés avant la combustion.

Ce qui suit peut servir d'exemple pour les détails de chaque expérience.

N° 1. — COMBUSTION DE SIX DIAMANTS JAUNE CLAIR.

(*a*) *Diamant brûlé.*

Poids de la nacelle de platine et des diamants..	4,2533
» et des cendres...	2,9713
Poids de diamant brûlé....................	1,2820

(*b*) *Acide carbonique formé.*

(1) Poids des boules à potasse après..........	73,2087
» avant.........	69,4131
	3,7956
(2) Premier tube en U après..............	45,4292
» avant.............	44,5381
	0,8911
(3) Second tube en U après................	30,2559
» avant................	30,2481
	0,0078
(4) Troisième tube en U, pas de changement de poids.	
(5) Tube à acide sulfurique après...........	34,3561
» avant...........	34,3500
	0,0061
Total de l'acide carbonique...	4,7066

(*c*) *Eau formée.*

Poids des tubes à acide sulfurique après......	36,6346
» avant......	36,6343
Eau formée.......	0,0003

La table suivante donne les résultats obtenus dans six expériences. Dans les cinq premières, on s'est servi de diamants du Cap de diverses provenances, indiquées en bas; tandis que dans l'expérience n° 6 on a brûlé la substance noire connue sous le nom de *carbonado*.

Numéros de l'expérience.	Poids de diamant.	Accroissement de poids du tube à acide sulfurique.	des boules à potasse.	du premier tube en U.	du deuxième tube en U.	du troisième tube en U.	du tube à acide sulfurique.	Total. CO^2.	H^2O.
1. ...	1,2820	0,0003	3,7956	0,8911	0,0078	rien	0,0061	4,7006	0,0003
2.....	1,1254	0,0050	4,1158	rien	rien	rien	0,0087	4,1245	0,0050
3.....	1,5287	0,0011	5,5594	0,0317	0,0002	rien	0,0137	5,6050	0,0011
4.....	0,7112	0,0008	2,5773	0,0203	rien	rien	0,0094	2,6070	0,0008
5.....	1,3842	0,0009	4,4307	0,5957	rien	rien	0,0501	5,0765	0,0009
6.....	0,4091	0,0055	1,4446	0,0263	0,0123	rien	0,0146	1,4978	0,0055
	6,4406							23,6114	

Numéros.

1... Six petites pierres transparentes de couleur jaune pâle.
2... Huit petites pierres foncées.
3... Une grande pierre foncée.
4... Quatre pierres foncées.
5... Quatre pierres sans couleur.
6... Carbonado noir.

Numéros de l'expérience.	Charbon brûlé.	Acide carbonique.
1..........	1,2820	4,7006
2..........	1,1254	4,1245
3..........	1.5287	5.6050
4..........	0,7112	2,6070
5..........	1,3842	5,0765
6..........	0,4091	1,4978

L'oxygène étant 15,96, ces expériences donnent les nombres suivants comme poids atomique du carbone.

Numéros.	
1........................	11,970
2........................	11,978
3........................	11,970
4........................	11,976
5........................	11,966 (1)
6........................	11,995
Moyenne........	11,9757

Il est intéressant de comparer ces chiffres avec ceux qui ont été trouvés par MM. Dumas et Stas en 1840.

Ces expérimentateurs obtinrent les résultats suivants (o = 15,96) :

---

(1) En déduisant du poids de carbone l'hydrogène trouvé dans le cas du n° 6, on obtient le nombre 11,970.

Expériences.	
1	11,957
2	11,967
3	11,987
4	11,971
5	11,972
Moyenne	11,9708

A l'exception de la sixième expérience, faite avec la substance noire et amorphe connue sous le nom de *carbonado,* la quantité d'hydrogène obtenue en eau constitue une très petite fraction du poids du diamant, qui en moyenne n'excède pas $\frac{1}{7000}$.

Il est très probable que ceci est dû à l'humidité des appareils.

Note. — M. Dumas, après avoir donné communication de ces résultats à l'Académie, fait remarquer que, d'après eux, si on représente l'oxygène par 16, le carbone l'est à son tour par 12,002, c'est-à-dire par un nombre entier, à $\frac{1}{6000}$ près.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CUIVRE ET DU PLOMB;

PAR M. PAUL CASAMAJOR.

Dans ces procédés de dosage, le cuivre et le plomb sont précipités de leurs dissolutions alcalines au moyen d'une dissolution titrée de sulfure de sodium. Ce réactif fut employé par Pelouze pour le dosage volumétrique du cuivre dans un procédé publié dans les *Annales de Chimie et de Physique,* il y a une trentaine d'années. Le cuivre était dissous dans un grand excès d'ammoniaque, et l'on obtenait une dissolution d'un bleu intense, à laquelle on ajoutait une dissolution titrée de sulfure de sodium jusqu'à disparition complète de la teinte bleue. Pour titrer le sul-

fure de sodium, on dissolvait 1^{gr} de cuivre pur dans l'acide azotique, et l'on ajoutait de 40^{cc} à 50^{cc} d'ammoniaque concentrée. La dissolution ammoniacale, placée dans un ballon, était maintenue à l'ébullition et on ajoutait le sulfure de sodium, en laissant déposer de temps en temps, et en ajoutant de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide fût décoloré.

La dissolution de sulfure de sodium se conserve longtemps sans altération dans des flacons bien bouchés.

J'ai souvent employé ce procédé de dosage et j'ai toujours trouvé que la fin de la réaction est très difficile à saisir, parce que la coloration brune due au sulfure de cuivre empêche de voir la couleur bleue de la dissolution, quand celle-ci diminue d'intensité vers la fin. Longtemps après que la couleur bleue n'est plus visible, une addition de sulfure alcalin produit un trouble sensible, même quand la dissolution ne contient pas d'autre métal que le cuivre.

Au lieu d'employer un excès d'ammoniaque, j'obtiens une dissolution alcaline de cuivre en dissolvant un tartrate alcalin dans la soude caustique. Ce liquide est le même qui, ajouté à une dissolution de sulfate de cuivre, constitue la liqueur de Fehling. On le prépare en dissolvant 173^{gr} de sel de Seignette dans 480^{cc} de dissolution de soude caustique ayant un poids spécifique de 1,14, et en ajoutant assez d'eau pour faire un litre de dissolution. On se sert de cette liqueur alcaline en en versant dans une capsule de porcelaine, contenant une dissolution de cuivre, une quantité légèrement en excès de celle qu'il faut pour dissoudre entièrement le cuivre. On chauffe ensuite la capsule de porcelaine presque à l'ébullition; après quoi l'on ajoute graduellement le sulfure de sodium jusqu'à ce que l'addition d'une goutte ne produise plus de trouble.

Dans cette manière de procéder, on ne fait aucun cas de la disparition de la couleur bleue. Le nuage brun noir qui suit l'addition du sulfure alcalin pendant qu'il reste du

cuivre en dissolution est le seul guide. Quand on verse d'abord le sulfure de sodium dans la liqueur cuprique, il se produit un précipité brun noir d'une coloration intense.

Aussitôt que ce précipité se forme, on agite fortement le liquide dans la capsule de porcelaine avec une baguette de verre. Par le fait de cette agitation énergique, le sulfure de cuivre s'agglomère en grumeaux qui se déposent au fond de la capsule, en laissant le liquide au-dessus bien clair et presque incolore. Si, après un repos d'une minute, le liquide ne s'est pas suffisamment éclairci, on recommence à agiter vigoureusement jusqu'à ce qu'on obtienne l'effet voulu. Le trouble que produit une goutte du sulfure alcalin indique toujours s'il faut ajouter le réactif en quantité considérable ou bien goutte à goutte. Vers la fin, le nuage brun produit par une goutte est d'une coloration faible, ce qui indique qu'il faut ajouter le sulfure de sodium très lentement. Au commencement, au contraire, la coloration brune est très intense et on n'attend pas que le liquide s'éclaircisse entièrement par l'agitation avant d'ajouter de nouveau le réactif. Quand on arrive vers la fin, on laisse éclaircir complètement le liquide dans la capsule avant d'ajouter une nouvelle goutte de réactif. Chaque fois qu'on agite fortement le liquide dans la capsule, le sulfure de cuivre se forme en caillots qui se déposent au fond, et les parois de la capsule restent entièrement libres du précipité formé. Sur cette surface blanche bien propre, on peut apercevoir le moindre nuage formé par le sulfure de sodium. Une dissolution de cuivre, ne contenant que 1^{gr} de ce métal dans $30\,000^{cc}$ de liquide, montre ensuite un nuage brun, quand on ajoute une goutte du réactif.

On peut appliquer le même procédé du dosage volumétrique du plomb. Le sulfate de plomb se dissout facilement dans la dissolution de tartrate alcalin. Le sulfure de plomb se précipite absolument comme le sulfure de cuivre. Il

s'agglomère tout aussi facilement en grumeaux cailleboteux, et la fin de la réaction est tout aussi nette.

Les résultats obtenus avec les deux métaux sont très satisfaisants et très concordants. Dans le procédé de Pelouze, le précipité de sulfure de cuivre contenait toujours une certaine quantité d'oxysulfure, due à la présence de l'ammoniaque.

Le sulfate de plomb étant insoluble dans l'alcool d'à peu près 60 pour 100, on peut toujours séparer le plomb des métaux qui l'accompagnent à l'état de sulfate, qu'on fera ensuite dissoudre dans le tartrate alcalin pour le précipiter à l'état de sulfure de plomb. On pourra aussi précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate de plomb et le doser par ce procédé. D'autres acides, qui donnent avec le plomb des sels insolubles, pourront aussi se doser de la même façon.

La facilité avec laquelle ces dissolutions s'éclaircissent par l'agitation fait que l'opération ne dure que quelques minutes, et l'on pourra appliquer ce procédé au dosage d'autres métaux qui pourront former des précipités cailleboteux avec le sulfure de sodium.

Comme le chlorure d'argent s'agglomère en caillots, absolument de la même façon que les sulfures de cuivre et de plomb, j'ai essayé d'observer sur le fond d'une capsule le nuage produit quand on ajoute une goutte de dissolution de chlorure de sodium à une d'azotate d'argent. Ce nuage se voit très distinctement, même quand il reste très peu d'argent en dissolution, quand on a agité fortement le liquide dans la capsule, et quand cette capsule a un fond noir. On peut se servir ou bien d'une capsule plate en verre noir, ou bien on peut noircir avec le noir de fumée le dessous d'une capsule en verre transparent. La meilleure température pour l'agglomération du chlorure d'argent par l'agitation est à peu près 65° C.

RECHERCHES SUR LA PROPORTION DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'AIR;

PAR M. J. REISET.

Les Traités de Chimie qui se succèdent reproduisent à peu près textuellement la déclaration suivante, devenue classique et, pour ainsi dire, officielle : *L'air atmosphérique contient une petite quantité d'acide carbonique variant ordinairement entre 4 et 6 dix-millièmes, en volume.*

Ainsi s'exprimait Regnault, en 1859, dans son *Cours de Chimie* (t. Ier, p. 140). Cette même formule se retrouve dans le *Dictionnaire* publié en 1874, t. Ier, p. 85, par M. Wurtz; enfin, plus récemment, dans un *Traité de Chimie générale*, M. Schützenberger admet que « la dose d'acide carbonique dans l'air est variable, suivant que les causes productrices de ce gaz agissent plus ou moins énergiquement. *Dans l'air des campagnes, elle est d'environ 4 à 5 dix-millièmes* » (t. Ier, 462).

Voilà ce que l'on publie encore en 1880; cependant, sans citer de nouvelles expériences, l'auteur paraît vouloir abandonner et laisser oublier le chiffre de 6 dix-millièmes, qu'il trouve, peut-être, un peu trop élevé.

En consultant (1) les travaux les plus précis qui ont contribué à faire adopter, dans l'enseignement, ces résultats numériques, on s'étonne de constater des variations brusques dans les proportions de l'acide carbonique atmosphérique; on trouve que, dans les mêmes conditions

(1) THENARD, *Traité de Chimie*, 6e édition, t. I, p. 212. — THÉODORE DE SAUSSURE, *Bibliothèque universelle*, t. I, p. 124; 1816. *Annales de Chimie et de Physique*, t. II, p. 199; t. III, p. 170. — BRUNNER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 305; 1841. — BOUSSINGAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 456 et 470; 1844.

météorologiques, à quelques heures de distance, les chiffres sont souvent doublés. Il semble même que ces variations inexplicables donnent le droit de mettre en doute la correction des méthodes et l'exactitude absolue des résultats publiés.

De nouvelles recherches pouvaient être utilement entreprises sur ce sujet intéressant, et, après avoir étudié une disposition d'appareils qui permet d'aborder la solution du problème en rase campagne, loin des habitations, j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie (le 19 mai 1879) la première partie de ces recherches, commencées dès le mois de juin 1872.

Un attrait particulier m'a encouragé en poursuivant ce long travail, parfois pénible et monotone : ma pensée se reportait aux admirables phénomènes de végétation ou de combustion et aux grands résultats produits par les quelques *dix-millièmes* d'acide carbonique répandus dans notre atmosphère.

Appliqués à l'analyse de l'air, les procédés eudiométriques les plus perfectionnés permettent de doser très exactement les *millièmes;* mais, afin d'obtenir la solution du problème plus délicat qui se présentait, on ne pouvait songer à mettre en usage ces mêmes procédés, devenus alors insuffisants.

Pour déterminer avec précision les *dix-millièmes* que nous recherchons et rendre les erreurs d'observation moins sensibles, il paraît tout d'abord nécessaire d'opérer sur un volume d'air assez grand.

J'ai donc fait construire deux aspirateurs d'une contenance de 600^{lit} environ; chacun de ces aspirateurs, en forte tôle galvanisée et pourvu de bons robinets en bronze pour le service, est solidement installé sur un bâti convenable, avec brancards pour atteler un cheval; des roues supportent ce train mobile, de manière à faciliter le transport dans les champs, dans les bois ou au milieu des récoltes. Une

petite cabane couverte suit l'aspirateur; dans ce laboratoire en plein vent, on dispose les appareils qui doivent servir à absorber, en même temps, l'eau et l'acide carbonique, contenus dans un volume d'air très exactement mesuré.

La *Pl. I*, gravée hors texte, donne une idée générale de cette installation.

La vapeur d'eau est recueillie et pesée dans un tube en U contenant des fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

Pour doser l'acide carbonique, j'ai adopté la méthode volumétrique basée sur l'emploi de liqueurs titrées.

Quand on dirige un volume connu d'air, plus ou moins chargé d'acide carbonique, dans une solution aqueuse de baryte préalablement saturée de carbonate, on peut admettre que le carbonate de baryte formé et précipité à l'état insoluble représente exactement la totalité de l'acide carbonique contenu dans ce volume d'air. En prenant les précautions nécessaires, l'absorption de ce gaz est en effet complète. La capacité de saturation de l'eau de baryte, avant et après l'expérience, est déterminée par un acide titré. Le poids de la baryte éliminée, à l'état de carbonate insoluble et séparé par le repos, se trouve ainsi très rapidement précisé. Un calcul des plus simples donne l'équivalent d'acide carbonique pour le poids d'acide titré employé. En opérant avec l'acide sulfurique convenablement étendu, ce procédé m'a donné les meilleurs résultats.

Avant d'adopter définitivement cette méthode pour mes recherches, j'ai fait de nombreux essais préliminaires, et j'ai dû employer comme contrôle la méthode qui consiste à prendre le poids de tubes absorbants, aptes à retenir l'eau et l'acide carbonique; elle était d'ailleurs, pour ainsi dire, consacrée par d'importants travaux.

Ces tubes, contenant des fragments de pierre ponce im-

bibée d'acide sulfurique concentré ou d'une dissolution de potasse, étaient pesés avant et après l'écoulement du volume d'air, dans l'aspirateur.

En opérant ainsi, je trouvais pour les proportions de l'acide carbonique dans l'air des nombres variables, s'éloignant de ceux fournis par le procédé volumétrique, et très notablement plus élevés.

De nouveaux essais furent donc poursuivis, surtout en vue d'étudier l'action de l'air sur la pierre ponce rendue alcaline : bientôt on reconnut que, dans un très grand nombre de cas, les tubes contenant des fragments de pierre ponce calcinée avec de l'acide sulfurique, puis imbibée d'une dissolution de potasse caustique, peuvent augmenter de poids, alors qu'ils sont soumis à l'épreuve d'un courant d'air absolument sec et privé d'acide carbonique. Dans les conditions où se faisaient ces expériences de vérification, l'augmentation de poids des tubes absorbants atteignait les *centigrammes*; ainsi s'expliquent les anomalies et les différences que nous constations.

Mes observations se trouvent confirmées par celles de Fresenius. Dans son *Traité d'Analyse*, en parlant du dosage de l'acide carbonique de l'air par la méthode des pesées, il conseille d'abandonner la pierre ponce imbibée de potasse, parce que, comme Hlasiwetz l'a montré (*Chem. Centralb.*, 1856), *la lessive de potasse n'absorbe pas seulement l'acide carbonique, mais aussi de l'oxygène*; il ajoute : *du reste, H. Rose l'avait déjà signalé.*

Cependant l'usage de la pierre ponce dans les laboratoires reste si généralement répandu que j'ai cru utile d'insister sur les circonstances où se produit l'augmentation de poids d'un tube, chargé avec de la ponce imbibée d'acide sulfurique ou de lessive de potasse, quand l'air qui le traverse a été desséché et privé d'acide carbonique.

Des expériences spéciales m'autorisent à penser que les oxydes métalliques (manganèse ou fer) contenus dans la

ponce, produit d'origine volcanique et de composition variable, absorbent de notables proportions d'oxygène, en passant au *maximum* sous l'influence de la potasse et même de l'acide sulfurique; mais je n'ai pu saisir aucun phénomène de *nitrification* ou de *suroxydation* directe des alcalis.

La pesée exacte de plusieurs tubes ou appareils volumineux exposés à l'air pendant des journées ou des nuits entières présentait aussi de sérieuses difficultés. Dans notre contrée, au voisinage de la mer, les étoffes, le papier et le verre, lui-même, sont imprégnés d'eau.

Pour obtenir, autant que possible, pendant les pesées même déplacement d'air, mêmes conditions de chaleur ou d'humidité, on employait, pour équilibrer les tubes ou appareils mis en expérience, des tubes ou appareils semblables. Ils étaient conservés pendant plusieurs heures dans une cage vitrée, avec des vases à large surface contenant de l'acide sulfurique concentré, mais, malgré ces précautions, on avait beaucoup de peine à garantir l'exactitude absolue de ces pesées.

En dosant l'acide carbonique par le procédé volumétrique et les liqueurs titrées, j'évitais les causes d'erreur qui viennent d'être mentionnées.

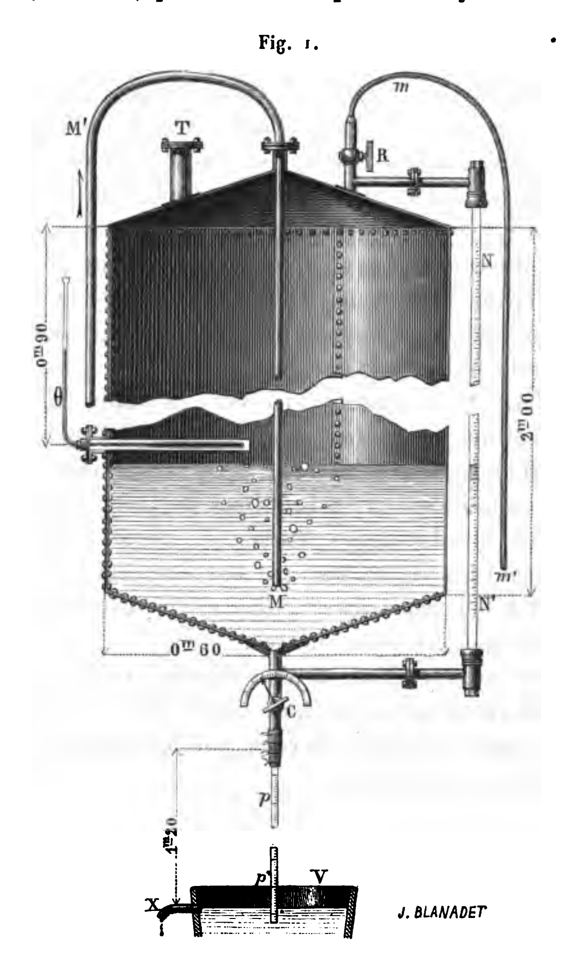
J'espère prouver que cette méthode, très précise, a fourni des résultats numériques dignes de confiance, encore bien qu'ils diffèrent de ceux publiés par nos savants et illustres prédécesseurs.

Avant de parler des appareils adoptés pour absorber l'acide carbonique, il paraît utile de donner une description complète et détaillée du grand *aspirateur* de 600^{lit}, déjà mentionné sommairement.

Figure et coupe de l'aspirateur. — Le cylindre, de 2^{m} de hauteur sur $0^{m},60$ de diamètre, est formé par de fortes tôles galvanisées, assemblées et rivées comme celles des chaudières à vapeur ou des gazomètres.

Le vase est terminé, en haut et en bas, par deux surfaces coniques ; vers le milieu se trouve soudée une bague épaisse, en tôle, permettant de placer le cylindre sur un

Fig. 1.



bâti en bois de chêne, avec plate-forme, pour le service.

Un tube de Mariotte MM', en cuivre, mis en communication avec les barboteurs et les tubes absorbants, amène en M l'air *aspiré*.

T, large tubulure qui reçoit le tuyau, en caoutchouc et toile, conduisant l'eau pour remplir l'aspirateur; cette eau, fournie par une pompe foulante, traverse plusieurs diaphragmes de toile métallique pour éviter l'introduction de débris organiques pouvant obstruer le *robinet à cadran* C, qui règle l'écoulement de l'eau pendant l'expérience;

pp', tube en cristal de 15^{mm} de diamètre et de $1^{m},20$ de longueur, fortement relié, par un caoutchouc, avec le robinet d'écoulement; ce tube plonge de $0^{m},05$ dans l'eau que contient le vase V et peut indiquer, à la fin de l'expérience, la pression de l'air recueilli dans l'aspirateur;

V, vase en bois recevant l'eau de l'écoulement qui se déverse en X par un tube de plomb;

θ, thermomètre à mercure, présentant un long réservoir, contenu dans un manchon métallique percé de trous;

mm', tube en plomb mettant en communication le manomètre à mercure et la partie supérieure de l'aspirateur par le robinet R, ouvert à la fin de l'expérience;

NN', tube de niveau d'eau en verre divisé.

Dans son *Cours de Chimie* (t. Ier, p. 138), Regnault a décrit avec beaucoup de clarté le fonctionnement d'un *aspirateur* dans lequel l'air pénètre sans pression. J'ai dû modifier un peu cet appareil, afin d'obtenir une circulation régulière, quand sont interposés des tubes et des boules chargés de liquides; dans ce cas, l'air qui remplit l'aspirateur a une force élastique notablement plus faible que l'air extérieur; la différence de pression peut varier entre 20^{mm} et 30^{mm} de mercure. Pour éviter la rentrée de l'air extérieur dans l'aspirateur par le robinet à cadran, qui règle l'écoulement de l'eau, la douille de ce robinet est liée avec un tube de verre de $1^{m},20$ de longueur, plongeant de quelques centimètres dans un vase rempli d'eau. Comme nous venons de l'indiquer, ce tube doit avoir un diamètre

minimum de 12^{mm} à 15^{mm}. Avec un orifice d'écoulement plus étroit, on voyait se produire un phénomène de *trompe;* des bulles d'air, amenées en M par le tube de Mariotte, se trouvaient entraînées par un courant trop rapide; elles se succédaient sans interruption et venaient éclater à la surface de l'eau, contenue dans le vase en bois V.

Au moment où se termine l'expérience, quand l'aspirateur est *complètement vidé,* la mesure de l'eau soulevée dans le tube de verre pp' peut indiquer la pression de l'air recueilli; d'autre part, le manomètre à mercure, mis en communication avec la partie supérieure de l'aspirateur par le robinet R et le tube mm', permet de déterminer encore plus exactement cette pression.

En agissant aux deux extrémités opposées de l'appareil, les deux manomètres donnent des indications qui se contrôlent; en divisant par 13,6, densité du mercure, le nombre de millimètres d'eau soulevée dans le tube pp', on obtient en millimètres de mercure les données du manomètre à eau. Les différences trouvées n'atteignent ordinairement que les dixièmes de millimètre, en mercure.

On observe en même temps le baromètre, et enfin le thermomètre θ, dont le réservoir est placé au centre même de l'aspirateur.

Le volume d'air analysé est ramené à zéro, à l'état sec et à 760 par le calcul de la formule

$$V_0 = \frac{V(H_0 - F - p)}{(1 + 0{,}00367.\theta)\,760}.$$

V, capacité de l'aspirateur connue par le jaugeage;
H_0, indication du baromètre, réduit à zéro;
p, » du manomètre, en millimètres de mercure;
θ, » du thermomètre;
F, force élastique de la vapeur d'eau, à la température θ.

Ces diverses corrections nécessitent des calculs longs et

compliqués; mais on ne peut les négliger, à moins de commettre sciemment des erreurs très graves sur le volume de l'air analysé.

En jetant les yeux sur les résultats numériques consignés dans les Tableaux joints à ce Mémoire, il est facile de voir que, pour une moyenne de 37 expériences, de la série 3, en 1880, le volume de l'aspirateur n° 2 : 590858^{cc}, se trouve réduit à 513717^{cc}, après corrections faites.

La diminution du volume effectif est donc de 13 pour 100 en moyenne, en tenant compte des conditions de pression, de température et de saturation.

Jaugeage de l'aspirateur. — Pour déterminer très exactement la capacité de l'*aspirateur,* on a employé un grand ballon, en cristal, pouvant contenir environ 25^{lit} d'eau et portant deux tubulures; sur le col de la tubulure supérieure se trouvait gravé un trait horizontal servant de repère; une garniture de cuivre, avec robinet, était mastiquée sur la tubulure inférieure et permettait de faire écouler rapidement l'eau contenue entre le trait horizontal et l'orifice du robinet; cette eau fut pesée avec soin par fractions de 4500^{gr}, et, après plusieurs jaugeages très concordants, on a admis que le grand ballon de jauge contenait 25794^{cc},7.

Ce ballon, supporté sur un trépied, est placé sous le robinet C de l'aspirateur, entièrement rempli d'eau. On fait alors couler cette eau dans le ballon, par charges successives, jusqu'au repère horizontal, gravé sur le col de la tubulure; puis, le robinet de l'aspirateur étant fermé, on vide complètement le ballon en ouvrant le robinet de la tubulure inférieure. Le ballon vidé est de nouveau rempli avec l'eau de l'aspirateur jusqu'à l'affleurement, et ces mêmes opérations sont continuées jusqu'à ce que l'aspirateur soit vidé et bien égoutté. On trouve ainsi que le ballon de jauge a été rempli entièrement un certain nombre de fois ($n \times 25794^{cc},7$) et si dans la dernière opération

il ne se remplit pas complètement, on pèse l'eau qu'il renferme.

On voit que la capacité V de l'aspirateur est alors facilement calculée.

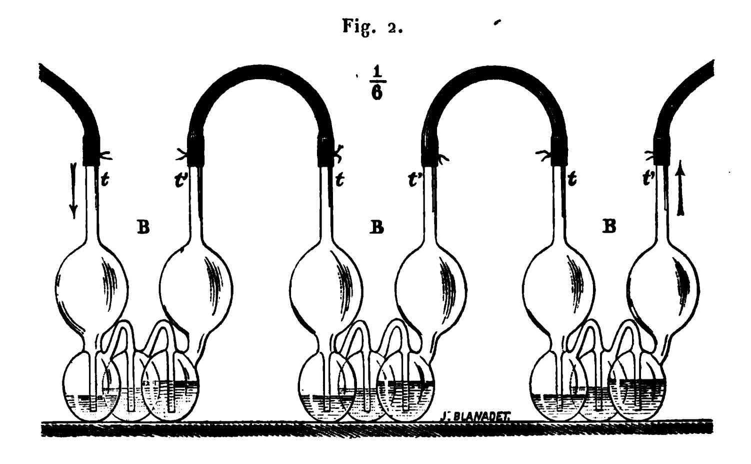
Plusieurs jaugeages d'un même vase, contenant 590 858^{cc}, donnent des nombres qui ne diffèrent entre eux que de 40^{cc} à 50^{cc}.

DESCRIPTION DES APPAREILS ADOPTÉS POUR ABSORBER L'ACIDE CARBONIQUE.

Barboteurs à boules. — 100^{cc} cubes d'eau de baryte sont distribués dans un grand barboteur en verre, à trois boules.

Ainsi que le montre la figure ci-jointe, trois barboteurs semblables sont réunis en batterie. La disposition des *flèches* indique la direction du courant.

Fig. 2.



Dès que l'aspirateur fonctionne, l'air, divisé en petites bulles par les tubes plongeurs, traverse successivement les neuf boules, contenant ensemble 300^{cc} d'eau de baryte : aucune trace d'acide carbonique n'échappe au liquide absorbant ; on peut constater que les deux dernières boules

conservent ordinairement une limpidité complète après un débit de 600^lit d'air, en douze heures.

Quand l'expérience est terminée, on réunit avec soin l'eau de baryte des trois barboteurs dans un flacon; le carbonate se dépose rapidement, et, après quarante-huit heures, on prélève avec une pipette spéciale la plus grande partie du liquide, très limpide, qui est ainsi séparé du précipité.

Cette eau de baryte doit être analysée sans avoir été filtrée, car j'ai reconnu que le papier fixe dans son tissu une notable quantité de baryte; en employant la filtration pour séparer le carbonate, le dosage devient inexact (¹).

(¹) INFLUENCE DE LA MATIÈRE DU PAPIER SUR L'EAU DE BARYTE.

Expérience A. — Dans un flacon à large ouverture, bouché à l'émeri, contenant 300^{cc} d'eau de baryte filtrée et parfaitement limpide, on a introduit du papier blanc à filtrer, employé au laboratoire; la surface de $0^m,15$ sur $0^m,20$ était celle d'un filtre ordinaire, de moyenne grandeur.

Le titre de la solution barytique avait été pris immédiatement avant l'introduction du papier.

On avait trouvé que 25^{cc} de cette eau de baryte saturaient exactement $72^{cc},8$ d'acide sulfurique *décime*.

Environ un quart d'heure après l'action du papier complètement immergé dans le liquide, on prend de nouveau le titre de l'eau de baryte :

	Acide décime.
	cc
25^{cc} eau de baryte saturent...............	68,7
Deuxième essai, dix minutes après :	
25^{cc} eau de baryte saturent...............	67,5
Troisième essai, dix minutes après :	
25^{cc} eau de baryte saturent...............	65,9
Le titre, au commencement, était de......	72,8
La différence est de.....................	6,9

Cette proportion d'acide correspond à un poids de $0^{gr},064$ de baryte, BaO.

Après une demi-heure de contact avec le papier, la solution barytique a donc perdu $0^{gr},257$ BaO par 100^{cc}; soit $0^{gr},772$ pour le volume total de 300^{cc}.

La solution contenait $27^{gr},16$ BaO, par litre.

On voit que par la *capillarité* de ses fibres ou par une *action chimique* à

Ces quelques lignes suffisent à résumer l'ensemble du procédé suivi ; mais nous devons examiner successivement les précautions à prendre dans ces trois opérations distinctes :

1° Mesurer l'eau de baryte et la distribuer dans le barboteur à boules ;

2° Après l'expérience, recueillir l'eau de baryte mélangée de carbonate ;

3° Séparer l'eau de baryte limpide du carbonate précipité.

La *fig.* 4 représente l'installation très simple qui permet de mesurer et de distribuer l'eau de baryte dans le barboteur B, en évitant, autant que possible, l'action de l'acide carbonique de l'air.

P est une pompe à air, *aspirante* par le robinet *a*, *foulante* par le robinet *f*.
C, tube de caoutchouc épais, mais très souple, de 1^m de long ;
T, T', tubes remplis de fragments de pierre ponce imbibée de potasse ;

---

déterminer, le papier employé pour filtrer *épuise* et *appauvrit* très notablement l'eau de baryte, en fixant cette base.

Deux autres expériences *B* et *C* ont été faites avec de l'eau de baryte plus étendue : la fixation de la baryte par le papier devient moins sensible.

Expérience B. — Un filtre de $0^{lit},5$, papier Laurent, est plongé dans 300^{cc} d'eau de baryte.

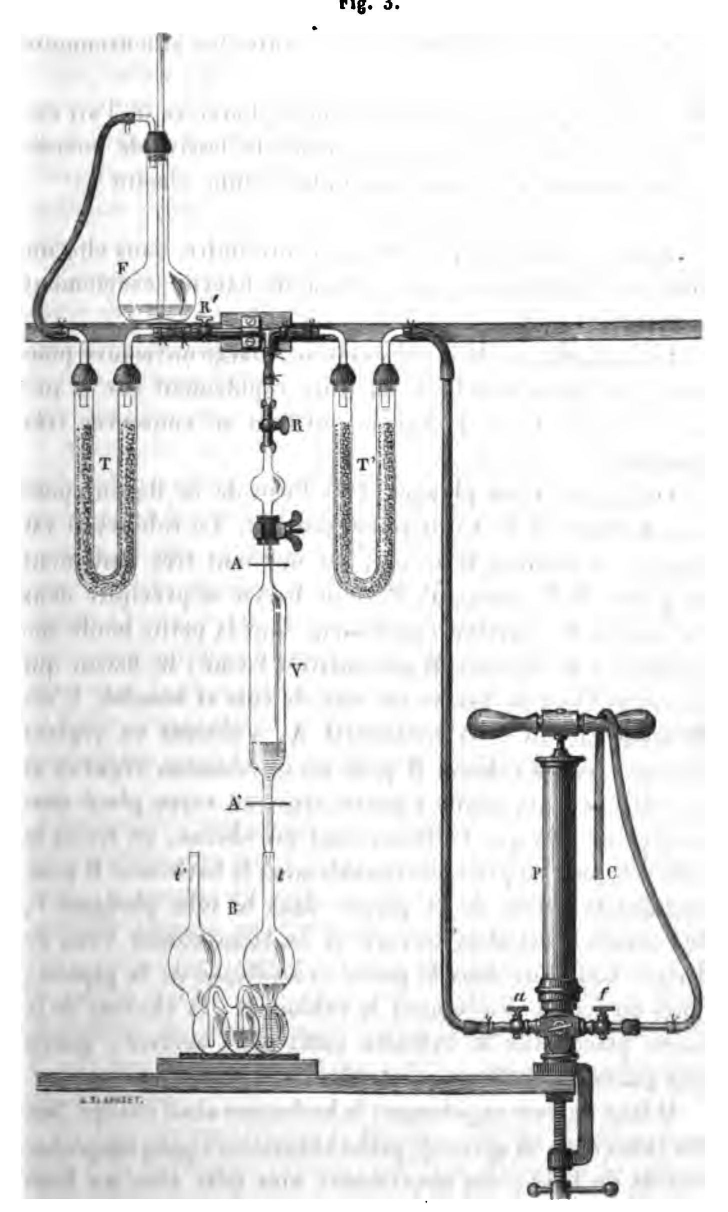
	Acide décime.
25^{cc} de cette eau de baryte saturaient.....	$53^{cc},8$
Après dix minutes de contact :	
25^{cc} BaO saturent........................	$51^{cc},6$

On retrouve ce même titre après vingt minutes et après vingt-quatre heures.

Expérience C. — On introduit du papier blanc à filtrer en morceaux : surface, $0^m,25$ sur $0^m,25$ dans 300^{cc} d'eau de baryte, dont le titre est reconnu à $53^{cc},8$, acide décime.

Après dix minutes de contact, le titre de saturation tombe à 52^{cc} et se maintient à ce chiffre, même après vingt-quatre heures.

Fig. 3.



R, robinet en communication avec une pipette de verre V, contenant exactement 100^{cc}, entre les affleurements A et A′.

R′, robinet permettant d'interrompre l'arrivée de l'air extérieur, qui traverse une couche de lessive de potasse dans la fiole F, avant d'atteindre le tube alcalin T.

Voici comment on procède pour introduire, dans chacun des trois barboteurs, 100^{cc} d'eau de baryte, exactement mesurés.

Dans un flacon de 600^{gr} environ, à large ouverture pouvant être bien bouchée, on filtre rapidement sur le papier $0^{lit},50$ d'eau de baryte qui doit se conserver très limpide.

La pipette V est plongée dans l'eau de ce flacon, posé sur des cales, à la hauteur convenable. Le robinet R est ouvert, le robinet R′ fermé; en montant très lentement le piston de la pompe P, l'eau de baryte se précipite dans la pipette V et arrive rapidement dans la petite boule supérieure ; le robinet R est aussitôt fermé ; le flacon qui contient l'eau de baryte est mis de côté et bouché. L'affleurement, au trait horizontal A, s'obtient en réglant l'ouverture du robinet R pour un écoulement régulier et qui doit se faire, goutte à goutte, dans un verre placé sous la pipette. Dès que l'affleurement est obtenu, on ferme le robinet, puis on place convenablement le barboteur B pour engager la pointe de la pipette dans le tube plongeur *t*; le robinet R est alors ouvert, et on laisse couler l'eau de baryte contenue dans la partie *cylindrique* de la pipette ; puis on ferme absolument le robinet R ; la chaleur de la main placée sur le cylindre suffit pour arriver, goutte par goutte, à l'affleurement A′.

Il faut enlever rapidement le barboteur ainsi chargé. Sur les tubes *t*, *t′*, on ajuste de petits obturateurs pour empêcher l'accès de l'air ; ces obturateurs sont faits avec un bout

de tube de bon caoutchouc, portant à l'une de ses extrémités un tampon de mastic fondu.

La même opération s'effectue pour chacun des barboteurs; mais, avant de puiser l'eau de baryte en réserve dans le flacon, il est nécessaire d'essuyer chaque fois avec soin l'extérieur du tube de la pipette qui se recouvre d'une pellicule de carbonate, dans les parties qui ont été mouillées.

Quand on a prélevé les 300^{cc} nécessaires pour le chargement des trois barboteurs, l'eau de baryte dans le flacon reste généralement limpide; 100^{gr} environ de cette eau de baryte doivent être conservés pour *l'analyse* et sont versés dans un plus petit flacon convenablement étiqueté.

Après son service, l'extrémité de la pipette reçoit un tube obturateur ; en prenant cette précaution, l'appareil peut servir longtemps sans se carbonater à l'intérieur.

Afin de distribuer également l'eau de baryte dans les trois boules, on ajuste alternativement le tube de caoutchouc C sur les tubes t et t' du barboteur B ; en faisant agir très doucement la pompe, le partage du liquide s'obtient avec la plus grande facilité.

Telles sont les précautions à prendre pour mesurer l'eau de baryte et la distribuer dans le barboteur à boules.

Recueillir l'eau de baryte mélangée de carbonate, après l'expérience, est une des opérations mentionnées : elle ne présente aucune difficulté en employant la pompe à air, installée comme on vient de l'expliquer. On a vu que cette pompe peut aisément fournir de l'air entièrement dépouillé d'acide carbonique, en fermant le robinet R de la pipette, en même-temps qu'on laisse ouvert le robinet R' qui met en communication tous les appareils contenant de la potasse.

Le tube de caoutchouc C est donc fixé sur le tube plongeur t du barboteur pendant que l'on maintient le tube t'

renversé verticalement dans le col du flacon qui doit recevoir l'eau de baryte ; en même temps, on comprime l'air au moyen de la pompe et les trois boules sont vidées, instantanément, sans aucune perte.

Cependant, avant de vider le barboteur, il est utile de faire circuler plusieurs fois l'eau de baryte d'une boule à l'autre, en agitant un peu, pour bien mouiller le carbonate adhérent et dissoudre s'il y a lieu l'hydrate de baryte cristallisé ou desséché sur les parois du verre.

L'eau de baryte plus ou moins chargée de carbonate, dans les trois barboteurs, est réunie dans le même flacon. Le carbonate se dépose et, après quarante-huit heures, on prélève la plus grande partie du liquide, très limpide, qui sera analysé.

Pour procéder à cette troisième opération, j'ai employé une pipette P' de 120^{cc}, disposée de manière à obtenir une *aspiration* très régulière par l'écoulement du mercure, contenu dans une pipette P correspondante (*fig.* 5).

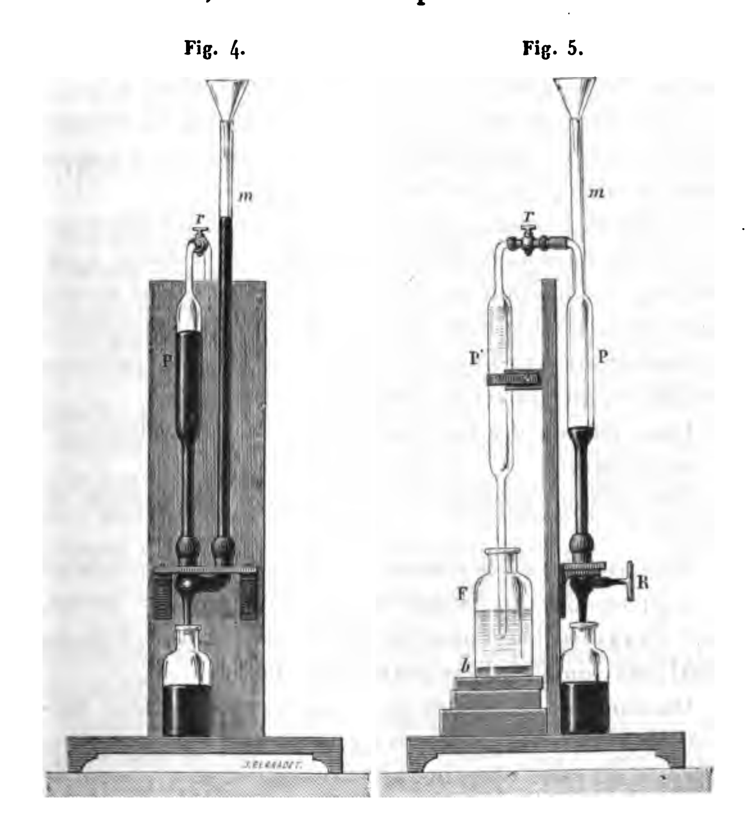
En examinant les *fig.* 4 et 5, on se rend facilement compte du jeu de cette petite pompe *aspirante* ou *foulante*.

La *fig.* 5 représente la pipette P' puisant, dans le flacon F, la liqueur barytique, limpide, sans troubler absolument le carbonate *b* qui reste déposé au fond du vase ; la pipette pleine, on va fermer le petit robinet *r* ; on fermera en même temps la clef R du robinet en fonte qui laisse couler le mercure. Le flacon F est alors remplacé par un autre flacon, bien sec et disposé pour recevoir l'eau de baryte limpide, recueillie, *après l'expérience*, pour l'analyse.

Dans la *fig.* 4, le robinet *r* est ouvert, pendant que la pipette P est remplie de mercure par le tube *m*, mastiqué sur l'une des deux tubulures de la garniture en fonte ; la pipette P' se vide rapidement, sous pression, dans le flacon, placé comme nous l'avons dit.

L'opération terminée, la pipette P' est enlevée, bien lavée et séchée, avant nouvel emploi.

Fig. 4. Fig. 5.



L'air sec, en traversant l'eau de baryte dans les barboteurs, cause une évaporation dont il faut tenir compte. Deux moyens peuvent être employés pour faire exactement cette correction : un tube contenant de la ponce sulfurique est placé après la batterie des barboteurs et recueille la vapeur aqueuse ; la pesée de ce tube indique le nombre de centimètres cubes d'eau distillée qui doivent être ajoutés à l'eau de baryte réunie après l'expérience. Ce moyen est

le plus simple ; cependant, pour éviter toute pesée, les tubes à ponce sulfurique peuvent être retranchés ; il faut alors faire un lavage fractionné et méthodique des trois barboteurs avec de l'eau distillée nouvellement bouillie, puis amener le volume total de la liqueur barytique à 450^{cc}, mesurés dans un vase à col étroit, pour obtenir un affleurement exact. Le changement de volume est pris en compte dans le calcul, lorsque l'on procède au titrage.

Je fais ici la transcription d'une *expérience à blanc* qui a pour but de montrer que le changement de volume, après le lavage méthodique des trois barboteurs, n'amène aucune différence notable dans le titre de saturation, trouvé au commencement de l'expérience, malgré des manipulations multiples, au contact de l'air.

Dans chacun des trois barboteurs on a introduit 100^{cc} d'eau de baryte.

Le volume total au commencement était ainsi de 300^{cc}.

Vidé avec les soins convenables, chacun des barboteurs a reçu ensuite un lavage fractionné : premier lavage, 25^{cc} d'eau distillée et bouillie ; second lavage, 20^{cc}. Volume total, environ 45^{cc} d'eau pure par barboteur.

On complète le volume du liquide extrait des trois barboteurs et des lavages réunis en ajoutant la quantité d'eau nécessaire, pour obtenir l'affleurement de 450^{cc}, mesurés dans le col étroit d'une fiole, à fond plat.

Titrage de l'eau de baryte, avant.

$V = 300^{cc}$.

25^{cc} BaO saturent..	53^{cc},0 acide décime.
25 » »	52,9 »
25 » »	52,9 »
75 BaO saturent..	158,8 × 4 = V : 300^{cc} = 635^{cc},2 ac. déc.

Titrage de l'eau de baryte, après.

$V = 450^{cc}$.

25^{cc} BaO saturent..	$35^{cc},2$	acide décime.
25 » »	35,4	»
25 » »	35,3	»
75 BaO saturent..	$105,9 \times 6 = V : 450^{cc} = 635^{cc},4$ ac. déc.	

En opérant ainsi, on peut, comme je l'ai dit, éviter la présence des tubes à acide sulfurique pour la correction de l'eau évaporée, pendant le passage de l'air.

La simplicité et la précision de cette méthode présentait des avantages sérieux; je l'ai donc souvent employée pendant le cours de ces recherches.

En tous cas, la différence trouvée entre les deux titres pour l'eau de baryte, *avant* et *après* l'expérience, se traduit en centimètres cubes d'acide sulfurique décime. Chaque centimètre cube de cet acide contient

$$0^{gr},006125 \, SO^3HO,$$

équivalant à $0^{gr},00275 \, CO^2$, pour le carbonate de baryte BaO, CO^2.

Quand les expériences devaient durer douze ou vingt-quatre heures, pour un débit de 600^{lit} d'air, l'emploi de la batterie des trois barboteurs, à boules, donnait les meilleurs résultats.

Cependant il convenait d'avoir un appareil d'absorption plus énergique, permettant de recueillir exactement, en peu d'heures, l'acide carbonique dans un grand volume d'air.

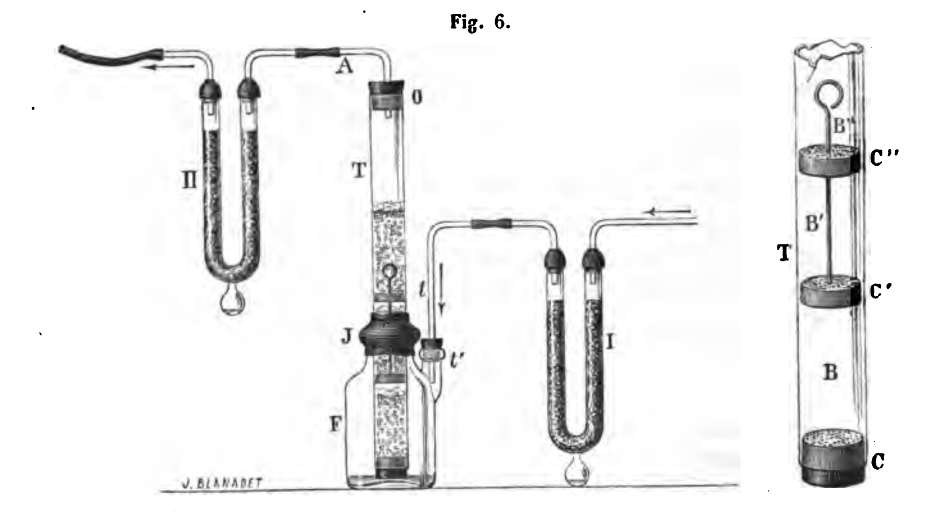
L'ingénieux appareil construit par M. Schlœsing pour le *dosage de l'ammoniaque atmosphérique* [1] présentait

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXX, p. 265.

quelques dispositions, très heureusement applicables et dont j'ai profité.

Description du nouveau barboteur. — Ainsi que l'indique la *fig.* 6, trois capsules de platine, C, C′, C″, à parois minces, flexibles et légèrement coniques, sont ajustées à frottement dans un tube T de cristal, bien recuit. Chacune des capsules a $0^{m},040$ de diamètre; leur surface plane est percée de cent vingt trous de $0^{mm},5$. Le tube T, d'une

Fig. 6.



hauteur de $0^{m},50$, est fixé dans un flacon F présentant deux tubulures; la jonction avec le tube de cristal a lieu en J, au moyen d'un manchon conique, en caoutchouc épais, parfaitement adapté. Avant l'expérience, on verse dans le flacon 300^{cc} d'eau de baryte limpide. Le tube A communique avec l'aspirateur. L'air à analyser arrive par le tube *t*, qui s'engage dans la petite tubulure *t′*. Dès que l'appareil est mis en marche, l'eau de baryte reste soulevée dans chacun des compartiments B, B′, B″, qui agit séparément, comme barboteur, sur l'air très divisé traversant les trous des trois cribles en platine.

Après l'expérience, l'eau de baryte se trouve très chargée de carbonate dans le barboteur B et dans le flacon F, trouble et laiteuse dans le barboteur B', tout à fait limpide dans le barboteur B''.

Le tube I, contenant de la ponce sulfurique, retient l'eau atmosphérique; il est pesé avant et après l'expérience.

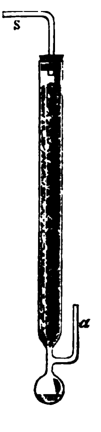
Dans la courbure des tubes en U, on a soudé une ampoule destinée à recueillir l'acide sulfurique dilué; cette disposition a l'avantage de maintenir constante la pression, qui s'élevait à mesure que le liquide acide obstruait le passage de l'air dans la partie cintrée des tubes habituellement employés.

Le tube II, également pesé, indique le nombre de centimètres cubes d'eau distillée qui doivent être ajoutés à l'eau de baryte pour remplacer l'eau évaporée pendant le passage de l'air sec (1).

---

(1) Par les journées de grande chaleur, l'évaporation devenant plus intense, le tube II peut absorber de 10gr à 15gr d'eau. Les tubes en U doivent donc opposer, à l'air humide, une surface absorbante assez énergique : ces tubes ont un diamètre vide de 15mm; leur développement total étant de 0m,50, ils contiennent environ 40gr de fragments de ponce calcinée et 35gr d'acide sulfurique concentré.

Fig. 7.



Cette proportion d'acide est plus que suffisante pour absorber 15gr d'eau, puisque, suivant les observations de Brünner (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 311), l'acide sulfurique concentré peut fixer, *sans aucune perte*, un poids d'eau égal au sien.

Pourvu de son ampoule, soudée à la courbure, le tube en U, d'un poids moyen de 200gr, a été employé, en toute sécurité, dans les conditions ordinaires.

Toutefois, pendant les expériences rapides ou celles qui sont entreprises pendant la saison chaude, je me suis servi avec avantage d'un tube en verre soufflé, présentant les dispositions indiquées dans la *fig.* 7.

Ce tube, de 25mm de diamètre, a une longueur de 0m,40; il est chargé avec des fragments de pierre ponce, de grosseur mélangée; gros et petits fragments sont bien imbibés d'acide sulfu-

On procède aussi au lavage des parois du tube en faisant couler lentement et par petites portions 100^{cc} d'eau distillée, ajoutés au volume total par l'orifice O. Ce volume est alors de 400^{cc}, et il faut en tenir compte dans le calcul.

Au moyen de la petite pompe foulante fournissant de l'air *décarbonaté*, le mélange de la masse liquide est fait avec la plus grande facilité, en passant alternativement dans le flacon ou dans les trois compartiments du tube. Enfin, quand le mélange est terminé, on fait la prise de l'eau de baryte qui sera titrée après la séparation du carbonate. Un siphon plongeant jusqu'au fond du flacon F est ajusté dans la tubulure *t'*, pendant que la pompe agit en pression par le tube A; l'eau de baryte mélangée de carbonate est ainsi recueillie dans un flacon que l'on bouche à l'émeri.

Ces diverses manipulations sont facilement exécutées en un quart d'heure, tandis que le lavage méthodique des trois barboteurs, à boules en verre, exige des précautions minutieuses et beaucoup de temps.

Ce nouvel appareil d'absorption fait un bon service; il m'a été particulièrement utile alors que je désirais analyser l'air recueilli pendant la journée, en plein soleil, six ou sept heures suffisant aisément pour obtenir le débit de 600^{lit} d'air. Cependant on doit déclarer aussi qu'il fonctionnerait d'une manière intermittente, si le passage de

---

rique. Il peut contenir ainsi de 40^{gr} à 50^{gr} d'acide concentré et 60^{gr} environ de ponce calcinée.

L'air humide, entrant par le tube *a*, sort desséché par le tube S, en communication avec l'aspirateur; l'acide sulfurique dilué se rassemble dans le petit ballon.

L'appareil, d'un poids de 300^{gr} au plus, peut être pesé sur une forte balance de laboratoire indiquant le *décigramme;* cette approximation permet encore de faire, avec exactitude, la correction du volume d'eau évaporée.

l'air était réglé avec un écoulement inférieur à 40^{lit} par heure.

Dans les expériences instituées pour une durée de vingt-quatre heures ou de plusieurs jours, on devait recourir à la batterie des barboteurs à boules.

PRÉPARATION DE L'EAU DE BARYTE ET DE L'ACIDE SULFURIQUE DÉCIME; ESSAI ALCALIMÉTRIQUE.

L'eau de baryte à employer pour l'absorption de l'acide carbonique doit être préparée avec quelques précautions que je vais indiquer.

Il faut éviter avant tout les inconvénients de la cristallisation dans les barboteurs.

Pour quelques-unes des expériences préliminaires, les appareils furent chargés avec de l'eau de baryte saturée; dans ces conditions, des cristaux d'hydrate se formaient par le refroidissement, pendant la nuit, et adhéraient aux tubes de dégagement; la circulation de l'air se trouvait ainsi arrêtée. En outre, on pouvait craindre qu'une certaine quantité de baryte ne fût éliminée à l'état cristallin, en mélange avec le carbonate; il est vrai qu'on avait soin de tremper les barboteurs dans un bain d'eau chaude, avant de les vider; mais il était beaucoup plus simple d'étendre, avec de l'eau, la solution barytique, afin d'éviter toute cristallisation, pouvant devenir la cause d'une erreur grave, pour les résultats analytiques.

J'ai donc préparé l'eau de baryte, destinée aux expériences, en employant régulièrement 50^{gr} de cristaux d'hydrate de baryte, par litre d'eau distillée.

25^{cc} de cette solution saturent environ 50^{cc} d'acide sulfurique décime.

Cette préparation contient ainsi de 19 à 20^{gr} BaO par litre; soit environ 6^{gr} BaO pour 300^{cc} introduits dans les

barboteurs et devant absorber une proportion d'acide carbonique qui dépasse rarement $0^{gr},300$.

Avant son emploi, l'eau de baryte doit être *saturée de carbonate :* ce résultat s'obtient tout naturellement, soit en laissant, pendant quelques heures, la liqueur alcaline au contact de l'air; soit en faisant bouillir les cristaux d'hydrate avec l'eau distillée; en effet, ces cristaux séchés à l'air sont le plus souvent *carbonatés* à leur surface; ajoutons enfin que l'eau de baryte, en réserve, est habituellement conservée dans un grand flacon contenant un précipité de carbonate, fréquemment agité dans la masse liquide.

Dans les nombreuses expériences où l'on a mis en usage la batterie des trois barboteurs à boules, pour fixer l'acide carbonique dans l'eau de baryte, on trouve cette mention à peu près invariable : « *L'eau de baryte est restée parfaitement limpide dans les deux dernières boules.* »

Quand le débit de l'air ne dépasse pas 10^{lit} par heure, la limpidité est toujours conservée dans les trois dernières boules.

Cette facile constatation donne la certitude que, dans chaque expérience, la fixation de l'acide carbonique a été complète.

Pour obtenir toute la précision désirable, quand on prend le titre de saturation de l'eau de baryte, il convient d'opérer avec un acide suffisamment étendu.

L'emploi de l'acide sulfurique *normal* des laboratoires contenant $0^{gr},6125$ SO^3HO par 10^{cc} ne donnait pas assez de latitude pour apprécier, aussi exactement que possible, le phénomène du *virage* de la teinture de tournesol.

Par une dilution au dixième, l'acide normal fournit un acide *décime* contenant $0^{gr},06125$ SO^3HO par 10^{cc}; cet acide dilué a donné les meilleurs résultats.

Chaque centimètre cube de l'acide décime ainsi préparé

doit contenir 0^{gr}, 006125 SO^3HO équivalant à 0^{gr}, 00275 CO^2.

Avec un peu d'habitude, l'essai alcalimétrique se fait en répondant du dernier dixième de centimètre cube de l'acide ajouté, au moment du *virage*. Dans ce cas, l'approximation est de 0^{gr},000275 CO^2 pour chaque dixième de centimètre cube de l'acide décime.

Malgré les soins apportés à sa préparation, l'acide sulfurique normal des laboratoires ne présente pas généralement la composition théorique qui lui est assignée; ce fait est bien connu de tous ceux qui s'occupent sérieusement d'analyses chimiques. Il y a donc lieu d'examiner avec grande attention chacun des acides nouvellement préparés.

Les acides que je devais employer pour mes recherches ont toujours été comparés avec les types parfaitement analysés et journellement en usage, dans les laboratoires du Conservatoire des Arts et Métiers.

Je dois à l'extrême obligeance de M. L'Hôte, l'analyste habile et autorisé, d'avoir pu obtenir cette utile comparaison, qui m'a servi à établir les corrections pour l'acide *dit* normal et pour l'acide décime qui en provient.

Toutes corrections faites, notre acide décime présentait généralement la composition suivante : 10^{cc} acide décime contenaient 0^{gr}, 0597 SO^3HO.

Nous préparions habituellement 5^{lit} de l'acide normal, en procédant par une pesée de l'acide sulfurique monohydraté. Pour obtenir ensuite l'acide décime, on mesurait 500^{cc} de cet acide normal, dans un ballon spécial, qui était vidé, puis lavé soigneusement avec de l'eau distillée bien pure, dans un grand ballon d'une contenance de 5^{lit}, exactement jaugé dans le col, et recevant l'eau nécessaire pour compléter le volume.

Essai alcalimétrique. — Voici le procédé que j'ai suivi pour déterminer le titre alcalimétrique de l'eau de baryte avant et après l'expérience.

RÉPONSES A QUELQUES OBJECTIONS QUE SOULEVAIT L'EMPLOI DE L'EAU DE BARYTE, POUR DOSER L'ACIDE CARBONIQUE, PAR LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE.

PREMIÈRE OBJECTION. — *L'eau de baryte attaque le verre.*

En effet, les vases en verre dans lesquels on conserve de l'eau de baryte perdent généralement leur transparence. Le verre paraît attaqué et comme décomposé; les boules des barboteurs, en verre soufflé, présentent souvent de nombreuses stries blanchâtres qui ne disparaissent pas après un lavage avec l'acide nitrique faible.

Il importait de savoir si une certaine quantité de potasse ou de soude ne pouvait entrer en dissolution, pendant les expériences, dans l'eau de baryte qui doit être titrée.

Voici la réponse *précise* fournie par un essai spécial. Le 19 mars 1879, à trois heures, 250^{cc} d'eau de baryte bien filtrée sont mis dans un flacon, avec tous les fragments d'un barboteur composé de cinq boules en verre soufflé.

Titre de l'eau de baryte puisée sur les débris du barboteur.
19 *mars.*

25^{cc} BaO saturent...... 49^{cc},1 ac. déc.

Essai le 21 mars à 2^h :

25^{cc} BaO saturent...... 49^{cc},1 ac. déc.

Le 25 mars à 2^h :

25^{cc} BaO saturent...... 49^{cc},1 ac. déc.
25^{cc} » » 49,1 »

Le 3 avril à $2^h\ 30^m$:

25^{cc} BaO saturent......	49^{cc}, 2 ac. déc.
25^{cc} » »	49^{cc}, 1 »

Le 16 avril à 10^h du matin :

25^{cc} BaO saturent......	49^{cc}, 1 ac. déc.

Au moment de faire la prise de l'eau de baryte, pour l'analyse, on agitait vivement, avec les débris de verre.

D'autres essais variés avaient donné des résultats semblables.

Il est donc permis de conclure que, dans les conditions où se font nos expériences, on n'a pas à craindre la dissolution des alcalis, qui entrent dans la composition du verre.

Seconde objection. — *L'eau de baryte pourrait fournir du bioxyde de baryum qui se précipiterait, en même temps que le carbonate.*

Réponse. — Si le peroxyde de baryum se forme pendant le passage de l'air dans l'eau de baryte étendue, comment expliquer la limpidité absolue de la liqueur alcaline dans les dernières boules des barboteurs, qui servent ainsi à *témoigner* que l'absorption de l'acide carbonique est complète?

J'ajoute que, dans une série de recherches spéciales où je devais opérer sur un grand volume d'air sec et complètement dépouillé d'acide carbonique, je soumettais avec sécurité l'air décarbonaté à l'épreuve de l'eau de baryte placée dans un barboteur, à trois boules. Plusieurs mètres cubes d'air ont traversé ainsi cet appareil *témoin,* sans fournir aucune trace de carbonate ou de peroxyde de baryum insoluble.

Cette objection, purement hypothétique, ne repose donc

sur aucun fait sérieux; cependant il convenait d'en discuter la valeur au point de vue des résultats numériques. L'élimination de la baryte, à l'état de bioxyde, pendant le passage de l'air, diminuerait le titre de l'eau de baryte, après l'expérience; par suite, on obtiendrait un chiffre trop élevé pour le dosage de l'acide carbonique. Tous les chiffres que nous avons indiqués devraient donc être considérés comme des *maxima* et s'éloigneraient d'autant plus de la proportion de $\frac{1}{10000}$ adoptée, avec persistance, par quelques auteurs.

3° *Objection relative à la solubilité du carbonate de baryte dans l'eau, quand on procède au lavage des barboteurs, avec changement de volume.*

Dans son *Traité d'analyse chimique* (p. 122 et 920), Fresenius établit que 1 partie de carbonate de baryte est soluble dans 14137 parties d'eau froide.

En adoptant ces chiffres, on trouve que 150^{gr} d'eau distillée, employée au lavage des trois barboteurs après l'expérience, peuvent dissoudre environ 10 *milligrammes* du carbonate de baryte formé. Cette proportion de carbonate contient 0^{gr},0022 d'acide carbonique.

Pour charger les barboteurs, on mesure 300^{cc} d'eau de baryte préalablement *saturée de carbonate.* Cette eau de baryte ne peut en dissoudre une nouvelle proportion; il n'y a d'ailleurs pas lieu de se préoccuper de la présence du carbonate de *saturation* qui se trouve titré avec l'eau de baryte, *avant* et *après* l'expérience.

Mais le volume 450^{cc} doit assurément contenir en dissolution les 0^{gr},010 de carbonate devenus solubles dans le volume d'eau distillée employé au lavage. Il en résulte que dans les 25^{cc} de l'eau de baryte titrée, après l'expérience, on peut trouver environ 0^{gr},0005 BaO, CO^2 correspondant à 0^{gr},0001 d'acide carbonique.

Dans le titrage de l'eau de baryte par l'acide décime, je ne puis évaluer avec certitude que le $\frac{1}{10}$ de centimètre cube qui correspond à un poids d'acide carbonique représenté par $0^{gr},00027$ CO^2. Or, nous venons d'établir que les 25^{cc} d'eau de baryte mesurés pour chaque essai peuvent contenir en dissolution $0^{gr},0005$ BaO, CO^2. La proportion d'acide carbonique est seulement de $0^{gr},0001$ et reste inférieure au chiffre des erreurs possibles pendant la saturation.

La conclusion devait se déduire nettement du raisonnement basé sur les calculs qui précèdent.

Cependant, M. Schlœsing voulut bien me fournir des indications plus précises sur la solubilité du carbonate de baryte dans l'eau distillée pure. Il résulte de ses analyses que 1^{lit} d'eau distillée, bien privée d'acide carbonique, dissout $0^{gr},018$ BaO, CO^2.

Les 150^{cc} d'eau employée, en lavage, pendant mes expériences pouvaient dissoudre au plus $0^{gr},0027$ BaO, CO^2; tandis qu'en adoptant les chiffres de Fresenius, je montrais que la dissolution de $0^{gr},010$ BaO, CO^2 restait sans importance, quant aux résultats analytiques.

Depuis la communication de M. Schlœsing, ma conclusion devient encore plus nette et plus positive : on n'a pas à tenir compte de la solubilité du carbonate de baryte dans les 150^{cc} d'eau distillée nécessaire au lavage des barboteurs.

Quant aux *vapeurs ammoniacales* répandues dans l'air atmosphérique, elles ne pouvaient avoir aucune influence sur nos résultats; le plus souvent, ces vapeurs se trouvaient fixées dans le tube à ponce sulfurique qui précédait les barboteurs, dans les nombreuses expériences où l'on s'est proposé de déterminer l'eau, en même temps que l'acide carbonique. Cependant l'objection subsiste, alors que l'on supprime tous les tubes à acide sulfurique; pour

y répondre, il suffira de rappeler ici quelques-unes des conclusions de l'important travail dû à M. Schlœsing, *sur le dosage de l'ammoniaque atmosphérique* ([1]).

En effet, cet habile expérimentateur a reconnu que la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air varie *de* $\frac{1}{2}$ *centième à* 10 *centièmes de milligramme, par mètre cube.*

Ces proportions *infinitésimales* ne peuvent modifier sensiblement, pendant nos expériences, la saturation de l'eau de baryte employée.

En résumé, la méthode analytique que j'ai adoptée me présentait de sérieuses garanties d'exactitude; je l'ai soumise à des épreuves multipliées, à de nombreux essais préliminaires; le bon fonctionnement des deux aspirateurs était aussi rigoureusement contrôlé. C'est ainsi qu'en puisant l'air au même point, aux mêmes heures et dans les mêmes conditions atmosphériques, avec l'aspirateur n° 1, on trouvait 3,058 acide carbonique pour 10000 volumes d'air et 3,082 avec l'aspirateur n° 2.

Ces deux expériences simultanées, de nuit, portent la date du 6 août 1872.

D'autre part, en pesant directement l'eau de baryte avant et après l'expérience, j'ai cherché à vérifier l'exactitude des résultats obtenus comparativement, par le procédé volumétrique. Mais on comprendra les difficultés que devait présenter cette pesée des appareils absorbants, quand on saura que les trois barboteurs chargés ensemble de 300^{cc} d'eau de baryte peuvent perdre jusqu'à 8^{gr} d'eau qu'il faut recueillir et peser dans des tubes garnis de ponce sulfurique. Ce *transport* de l'eau dans tout un système d'appareils, nécessairement compliqué, me faisait craindre de graves causes d'erreurs pendant les essais.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 1253.

Cependant voici les nombres que j'ai pu obtenir en opérant comparativement par la pesée et par le volume, avec les aspirateurs 1 et 2 fonctionnant dans les mêmes conditions et aux mêmes moments, pour la prise de l'air.

	CO^2 pour 10000^{vol} d'air.
Expérience n° 15, par la pesée..............	2,879
» 15 bis, procédé volumétrique...	3,077
Expérience n° 16, par la pesée..............	3,012
» 16 bis, procédé volumétrique...	2,892
Expérience n° 18, par la pesée..............	2,937
» 18 bis, procédé volumétrique...	2,916

Si l'on tient compte des difficultés, la concordance paraîtra suffisante; cette concordance s'est même trouvée parfaite dans les expériences 18 et 18 *bis*; elle prouve encore que l'objection relative à la formation du bioxyde de baryum était purement imaginaire.

Avant de clore cette discussion sur la méthode, ajoutons qu'en opérant, comme je l'ai fait, sur un volume minimum de 500^{lit} d'air, il faudrait commettre une erreur de 5 *centimètres cubes* dans la détermination du volume de l'acide carbonique pour atteindre, et rendre fautive, la proportion de 1 *cent-millième*. Pour tout praticien soigneux, les incertitudes ne pourront porter, au plus, que sur un seul centimètre cube d'acide carbonique. L'approximation est de $\frac{1}{500000}$, résultat bien rarement obtenu dans les analyses chimiques les plus précises.

En installant mes appareils à la campagne, j'avais formé le projet de suivre une série d'expériences comparatives, et d'étudier particulièrement l'influence de la végétation

sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air, au milieu même des foyers de réduction ou de combustion.

Mais, avant d'établir cette comparaison, on devait chercher d'abord à déterminer la grande moyenne de l'acide carbonique normal, dans l'air libre et en rase campagne.

Un des aspirateurs a été fixé dans les champs, bien à découvert, loin de toute habitation.

Cette *station des champs*, au hameau d'Écorchebœuf, se trouvait à 8 kilomètres environ de Dieppe, à l'altitude de 96 mètres, avec la mer pour horizon de l'ouest au nord-est. L'air était puisé à 4 mètres au-dessus du sol.

Le deuxième aspirateur mobile, comme je l'ai indiqué (1), a été transporté successivement, sous bois ou dans les récoltes.

J'ai pu faire trois séries d'expériences dans cette *station des champs*.

Première série. — Du 9 septembre 1872 au 20 août 1873, quatre-vingt-douze expériences ont été faites de jour ou de nuit et sont toutes inscrites sans exception;

Deuxième série. — Comprend quatre-vingt-onze expériences, de jour ou de nuit, du 17 juin au 14 novembre 1879;

Troisième série. — Trente-sept expériences, du 19 juin au 28 août 1880.

Les Tableaux qui suivent présentent tous les résultats numériques.

Dans les différentes colonnes de ces Tableaux, on trouvera les indications que voici:

Numéro d'ordre; date; commencement de l'expérience, de jour ou de nuit; durée;

---

(1) Voir la planche hors texte publiée avec ce Mémoire.

Poids de l'air sec à 0° et à 760 dans l'aspirateur; poids de l'eau atmosphérique; poids de l'acide carbonique;

Eau et acide carbonique pour 10 000 air normal, en poids;

Poids de l'eau, en vapeur, dans 1^{mc} d'air;

Volume de l'air sec à 0° et à 760, avec CO^2, en litres et centimètres cubes;

Acide carbonique en centimètres cubes à 0° et à 760;

Acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique;

Température de l'air; pression, baromètre à 0°; direction du vent; état de l'atmosphère.

Sur la demande de notre regretté confrère, M. Charles Sainte-Claire Deville, j'ai établi à la station d'Écorchebœuf un service régulier d'observations météorologiques.

Depuis le 1er octobre 1872, les indications des thermomètres *maxima* et *minima*, du baromètre, du psychromètre sont relevées trois fois par jour : à 7^h du matin, à 1^h et à 7^h du soir. La quantité d'eau fournie par les pluies est recueillie dans un pluviomètre et mesurée à 9^h du matin.

Ces observations sont maintenant transmises, chaque mois, à M. le Directeur du Bureau central météorologique.

Pour mes expériences de jour, j'ai donné les observations barométrique et thermométrique faites à 1^h du soir; pour celles de nuit, les observations de 7^h du matin; enfin quand les expériences étaient prolongées pendant 24 heures, on a pris la moyenne des températures extrêmes du jour où se terminait l'expérience; baromètre à 7^h du matin, ce même jour.

La relation complète d'une expérience, avec tous les calculs qu'elle comporte, m'a paru devoir présenter quelque intérêt, en faisant mieux saisir les détails inscrits dans

les Tableaux. Pour atteindre ce but, j'ai copié, dans son ensemble, l'expérience qui porte le n° 10, de la troisième série.

Troisième série, 1880. — EXPÉRIENCE N° 10.
Station des Champs.

Aspirateur n° 2. — $V = 590858^{cc}$.

Barboteur adopté : Tube avec 3 cribles en platine.

300^{cc} Ba O = V *avant*
100^{cc} (2×50^{cc}) eau distillée en lavage

400^{cc} Ba O = V *après*.

On a ajouté $9^{cc},2$ eau distillée, pour remplacer l'eau évaporée et recueillie dans un tube absorbant qui suit le barboteur; l'eau atmosphérique fixée dans un premier tube, précédant le barboteur, pesait $6^{gr},134$.

L'expérience n° 10 est commencée le samedi 3 juillet à $9^h 45^m$ matin.

Ouverture du robinet réglée à 27 divisions.

Fin du coulage à $4^h 38^m$.

Durée de l'expérience 6 heures 53 minutes, de jour.

Température de l'air dans l'aspirateur à la fin de l'expérience $13°,5 = \theta$.

Baromètre $H = 749,5$ à $18°,0$.

Manomètre à mercure $= -27^{mm},7 = p$.

Manomètre à eau :

Eau soulevée 377^{mm}; soit $27^{mm},7$ en mercure.

Dans la matinée du 3 juillet, averses et intermittences de soleil, avec vent de sud-ouest, assez fort.

De 2^h à 4^h pluie d'orage très abondante. Tonnerre dans le lointain.

EXPÉRIENCE N° 10.

Analyse de l'eau de baryte.

V : *Avant* $= 300^{cc}$ BaO.

25^{cc} BaO saturent $49^{cc},7$ acide décime E.
25 » » 49,7 »
25 » » 49,8 »

75 BaO saturent $149,2 \times 4 = V : 300 = 596^{cc},8$ ac. déc.

V : *Après* $= 400^{cc}$ BaO.

25^{cc} BaO saturent $30^{cc},3$ acide décime.
25 » » 30,3 »

50 BaO saturent $60,6 \times 8 = V : 400 = 484^{cc},8$

Différence .... $112^{cc},0$ ac. déc.

10^{cc} de l'acide décime E contiennent ... $0^{gr},06081$ SO^3HO.

1^{cc} de l'acide décime a pour équivalent $0^{gr},00273$ CO^2.

$1^{cc} : 0^{gr},00273 :: 112^{cc},0 : x$

112
546
273
273

$0^{gr},30576$ = acide carbonique, en poids.

Le poids du litre acide carbonique $= 1^{gr},977$; on a :

$1^{gr},977 : 1000^{cc} :: 0^{gr},305 : x$

305760	1977
10806	$154^{cc},6$ acide carbonique, en centimètres cubes.
9210	
13020	

EXPÉRIENCE N° 10. — CALCUL.

Eau atmosphérique = $6^{gr},134$.

$\theta = 13°,5$.

H = 749,5 à 18°
—2,1
H° = 747,4
F = —11,5 à 13°,5 (Tension de la vapeur d'eau)
H°—F = 735,9
p = —27,7 manomètre.
708,2 = H° — F — p.

Acide carbonique en poids = $0^{gr},3057$.
» en volume = $154^{cc},6$.

$$\text{V. Asp. n°2} = \frac{590858^{cc}}{1 + 0{,}00367 \times 13°{,}5} \times \frac{708{,}2}{760}$$

```
   13,5
   1835
  1101
  367
 1,049545
      760
 62972700
 7346815
797,654200
```

```
      590858
       708,2
    1181716
   4726864
  41360060
  4184456356 | 7976
   19645     | 524630cc,9  Volume de l'air sec
    36936                  à 0° et à 760.
     50323
      24675
     —74760
```

```
  cc
524.630,9
+   154,6  Acide carbonique en volume.
  cc
524.785,5  Air normal en volume.
```

$1000^{cc} : 1^{gr},293 :: 524785^{cc}.5 : x$

```
        1,293   Poids du litre d'air.
     15743565
    47230695
   10495710
   5247855
   gr
678,54765I5   Poids de l'air.
  6,134       Eau atmosphérique.
   gr
684,681       Poids de l'air normal, avec
              acide carbonique et eau.
```

EXPÉRIENCE N° 10. — (SUITE DU CALCUL.)

$524785^{cc},5 : 154^{cc},6 :: 10000 : x$

15460000 49642900 24122050 31306300	5247855 ——— 2,945	Acide carbonique pour 10 000 en volume.

$684^{gr},681 : 0^{gr},3057 :: 10\,000 : x$

3057000 3182760 4440360 3322740	684681 ——— 4,464	Acide carbonique pour 10 000, en poids, de l'air normal.

$684^{gr},681 : 6^{gr},134 :: 10\,000 : x$

61340000 6565520 4033910 6105050 6276020	684681 ——— 89,589	Eau pour 10 000, en poids, de l'air normal.

$524^{lit},785 \cdot 6^{gr},134 :: 1000^{lit} : x$

6134000 886150 3613650 4649400 4511200	524785 ——— $11^{gr},688$	Poids de l'eau, en vapeur, dans 1^{mc} d'air.

SÉRIE 1.

N°s DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1872.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
1	9 sept.	M. 6	J	12	662,679	5,615	0,290	83,98	4,34	10,952
2	10	S. 7,30	N	11,45	683,391	5,974	0,314	86,61	4,56	11,299
3	18	S. 7,50	N	11,47	682,714	5,209	0,304	75,69	4,42	9,862
4	21	M. 6,40	J	11,53	697,627	4,155	0,304	59,17	4,34	7,698
5	23	S. 8	N	13,23	681,860	3,919	0,305	57,12	4,45	7,429
6	26	M. 7	J	12	703,971	3,856	0,306	54,45	4,32	7,080
7	27	S. 7,30	N	12,15	676,755	5,373	0,301	78,73	4,41	10,262
8	1er oct.	M. 6,50	J	12,20	680,571	5,046	0,301	73,56	4,40	9,583
9	2	S. 7,30	N	12,8	673,717	6,683	0,306	98,17	4,50	12,822
10	5	M. 6,25	J	10,23	690,027	4,733	0,303	68,09	4,36	8,866
11	8	M. 6,25	J	11,39	698,053	4,830	0,316	68,68	4,49	8,943
12	9	S. 7,30	N	12	694,506	4,366	0,309	62,44	4,42	8,126
13	12	M. 6,25	J	11,10	700,914	3,696	0,304	52,43	4,31	6,816
14	14	S. 7,30	N	11,46	695,188	3,425	0,324	49,00	4,63	6,368
15	17	M. 6,25	J	11,52	679,851	4,566	0,301	66,68	4,39	8,681
16	18	S. 7,30	N	11,22	704,979	3,946	0,313	55,64	4,41	7,235
17	21	S. 7,30	N	11,43	684,051	4,656	0,307	67,57	4,46	8,798
18	23	M. 6,25	J	12,15	702,051	4,543	0,329	64,26	4,65	8,364
19	25	S. 7,30	N	11,58	687,739	3,995	0,304	57,73	4,39	7,508
20	29	S. 7,30	N	11,43	693,603	4,644	0,306	66,48	4,39	8,654
21	12 nov.	M. 6,30	J	11,15	712,917	3,601	0,314	50,23	4,38	6,529
22	21	M. 6,25	J	11,41	696,695	4,298	0,302	61,28	4,31	7,974
23	7 déc.	M. 6,30	J	11,52	695,121	3,689	0,309	52,76	4,42	6,859
24	10	S. 8	N	12,21	703,540	3,180	0,316	44,97	4,48	5,842
25	13	M. 6,30	J	11,38	711,569	3,015	0,320	42,17	4,47	5,476
26	17	S. 8	N	11,54	700,632	3,522	0,315	49,99	4,47	6,516
27	20	M. 6,30	J	12	702,621	3,512	0,316	49,71	4,48	6,461
28	23	S. 8	N	11,53	703,390	3,325	0,323	47,02	4,57	6,110
29	27	M. 6,35	J	12	700,803	4,178	0,319	59,23	4,52	7,706
30	30	S. 8	N	11,40	709,121	3,548	0,326	49,76	4,58	6,467
					20810,656	129,098	9,307	1853,60	133,32	241,286
					693,688 Moyenne.	4,303 Moyenne	0,310 Moy.	61,78 Moyenne	4,44 Moy.	8,042 Moy.

(Tableau A.)

N°s des expériences.	Volume de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	Acide carbonique en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	Acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	Température de l'air.	Pression. H°.	Direction du vent.	État de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
1	512660	146,8	28,63	23,0	750,7	S.-E. faible	Intermittence de soleil.
2	528690	159,1	30,09	15,5	756,1	S.-O.	Nuit calme.
3	528162	153,9	29,13	12,0	745,7	S.-O.	Pluie.
4	539695	154,1	28,55	9,0	746,5	S.-O.	Vent très fort; pluie.
5	527502	154,6	29,30	10,5	741,9	S.-O.	Vent très fort; temps nuageux.
6	544603	154,7	28,40	12,8	755,6	O. violent	Soleil et pluie; nuages orageux.
7	523551	152,3	29,09	14,5	748,6	S.-O.	Calme.
8	526503	152,7	29,00	15,2	747,3	S.-S.-O.	Calme; belle journée.
9	521204	155,0	29,75	13,5	740,8	S.-O.	Orageux.
10	533817	153,5	28,75	13,6	758,0	N. faible	Vent frais.
11	540030	159,7	29,57	15,5	753,9	N.	Belle journée; soleil.
12	537284	156,4	29,10	9,4	748,5	S.-O.	Temps couvert.
13	542237	153,9	28,38	13,8	748,2	S.	Pluie, grêle, éclairs, tonnerre.
14	537819	163,9	30,47	9,0	749,1	N.-E. à S.	Temps calme.
15	525946	152,3	28,95	12,0	740,9	E,	Temps clair.
16	545385	158,4	29,04	5,2	747,7	E. à S.-E.	Découvert et froid.
17	529197	155,4	29,36	10,0	740,5	S.-S.-O.	Vent assez fort.
18	543130	166,6	30,67	12,0	747,7	N.	T. calme, brumeux; rosée abondante.
19	532047	153,8	28,90	8,0	737,8	S.	Vent très fort; soleil.
20	536584	155,2	28,92	10,0	751,4	N.-O. à S.-O.	Vent très fort; petite pluie.
21	551526	158,9	28,81	4,0	751,2	N. très fort	Pluie; grêle.
22	538974	153,0	28,38	11,0	748,8	S.	Petite pluie.
23	537759	156,3	29,06	7,5	744,5	N.-O.	Vent très fort; pluie.
24	544275	160,2	29,43	3,0	715,2	N.-O.	Tempête, pluie, neige, grêle.
25	550486	161,9	29,41	4,0	747,4	S.-O.	Pluie pendant la journée entière.
26	542025	159,3	29,38	6,2	744,4	S.-O.	Tempête, pluie, grêle.
27	543564	160,2	29,47	5,5	744,1	S.	Pluie.
28	544162	163,5	30,04	6,5	745,2	S. à S.-E.	Beau temps.
29	542159	161,4	29,76	7,8	750,8	S.	Temps couvert; brouillard.
30	548596	165,2	30,11	6,0	749,9	S.	Beau temps.
	16 099 572	4712,2	877,90				
	536 652cc Moyenne.	157,0 Moy.	29,26 Moy.				

SÉRIE 1.

N°s DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1873.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
31	3 janv.	M. 6,30	J	11,53	703,834	3,548	0,315	50,13	4,46	6,516
32	7	S. 8	N	12	717,515	3,053	0,332	42,35	4,61	5,499
33	10	M. 6,30	J	11,19	696,673	4,303	0,311	61,35	4,43	7,983
34	15	S. 8	N	11,52	706,482	3,978	0,319	55,96	4,49	7,278
35	17	M. 6,35	J	11,35	717,621	3,968	0,328	54,96	4,54	7,147
36	21	S. 8	N	11,49	691,062	2,670	0,312	38,47	4,50	4,994
37	24	M. 6,30	J	12,18	704,858	3,660	0,310	51,63	4,37	6,712
38	3 févr.	S. 8	N	11,47	719,339	2,685	0,328	37,17	4,54	4,824
39	6	M. 6,40	J	11,22	724,054	2,601	0,331	35,77	4,55	4,643
40	15	M. 6,40	J	11,42	734,028	3,138	0,328	42,54	4,46	5,526
41	17	S. 8	N J	17,40	713,452	2,580	0,327	36,01	4,57	4,674
42	26	M. 6,45	J	11,12	674,524	4,223	0,293	62,19	4,32	8,092
43	26	S. 8	N	12,35	687,670	3,928	0,297	56,77	4,29	7,383
44	4 mars	S. 8	N	13,21	689,563	4,688	0,320	67,49	4,60	8,787
45	6	M. 6,40	J	10,52	707,645	3,654	0,312	51,35	4,39	6,674
46	10	S. 8	N	12,54	697,879	2,972	0,311	42,39	4,44	5,504
47	12	M. 6,45	J	10,44	695,061	3,015	0,312	43,17	4,47	5,607
48	17	S. 8	N	11,38	698,651	4,298	0,319	61,12	4,53	7,951
49	19	M. 6,30	J	11,36	708,711	3,092	0,316	43,42	4,44	5,639
50	24	S. 8	N	11,59	696,452	3,912	0,316	55,82	4,52	7,260
51	26	M. 6,40	J	11,30	672,396	4,160	0,306	61,46	4,53	7,996
52	1er avril	S. 8	N	11,40	707,843	3,765	0,320	52,88	4,49	6,875
53	3	M. 6,30	J	11,49	706,152	4,093	0,309	57,60	4,35	7,491
54	7	S. 8	N	12,11	703,467	3,075	0,315	43,50	4,46	5,650
55	9	M. 6,45	J	10,44	713,435	3,224	0,316	44,96	4,41	5,841
56	17	M. 6,30	J	11,20	680,217	5,324	0,317	77,63	4,62	10,117
57	17	S. 7,30	N	11,32	690,934	4,697	0,319	67,49	4,58	8,787
58	21	S. 7,30	N	12,14	712,480	3,738	0,321	52,17	4,48	6,781
59	25	M. 6,35	J	11,17	705,587	2,320	0,316	32,76	4,47	4,250
60	29	S. 7,30	N	11,22	713,666	3,344	0,336	46,62	4,69	6,056
					21 091,251	107,706	9,512	1527,13	134,60	198,537
					703,042 Moyenne.	3,590 Moyenne	0,317 Moy.	50,90 Moyenne	4,48 Moy.	6,617 Moy.

(Tableau B.)

N°s des expériences.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION H°.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
31	544502	159,7	29,32	8,6	751,0	S.-O.	Vent très fort, avec pluie.
32	555091	168,1	30,28	2,8	752,6	S. à S.-E.	Vent très fort.
33	538960	157,3	29,18	12,2	750,5	S.	Vent très fort; un peu de soleil.
34	546551	161,4	29,53	7,1	756,3	S.	Brumeux.
35	555170	166,0	29,90	7,7	754,3	S.-O.	Brumeux,
36	534622	158,0	29,55	2,1	726,6	S. à S.-O.	Vent fort; 0m,10 de neige.
37	545291	156,9	28,77	6,7	738,8	de S. à N.	Soleil par éclaircies.
38	556499	166,0	29,82	1,5	749,7	N.-O. fort	Ondées de neige fondue.
39	560147	167,4	29,88	0,0	752,3	N.-E.	Neige depuis 9h du matin.
40	567860	166,3	29,28	5,4	764,5	N.-O.	Soleil pendant quelques heures.
41	551946	165,8	30,03	-1,0	771,2	E.	Gelée pendant la nuit; soleil dans la matinée.
42	521822	148,5	28,45	10,9	729,9	S.	Vent très fort.
43	531991	150,2	28,23	5,5	733,7	S.-O.	Vent très fort; averses.
44	533467	161,9	30,34	8,2	748,0	S.-O.	Brouillard.
45	547447	158,0	28,86	4,8	754,5	N.-O.	Brumeux.
46	539894	157,4	29,15	2,7	737,9	O. très fort	Pluie, grêle, tempête.
47	537715	158,0	29,38	4,7	737,4	O.	Pluie et grêle le matin.
48	540494	161,3	29,84	7,0	746,1	N.-E.	Beau temps.
49	548273	160,2	29,21	3,5	746,1	N.	Vent très fort et très froid; temps couvert.
50	538793	160,2	29,73	6,8	755,3	E.	Beau temps.
51	520183	155,2	29,83	17,3	755,1	E.	Très beau temps.
52	547604	161,9	29,56	5,3	758,0	N.-O.	Brouillard.
53	546291	156,3	28,61	10,8	760,9	S.-O.	Brouillard léger.
54	544218	159,7	29,34	4,0	752,2	N.-O. fort	Pluie et grêle.
55	551928	160,2	29,02	6,6	757,5	N.	Quelques ondées, pluie, grêle.
56	526237	160,4	30,48	11,6	741,3	S.-E.	Temps lourd et couvert après orage.
57	534526	161,3	30,17	8,0	743,9	S.	Petite pluie.
58	551191	162,4	29,46	3,4	752,2	N.	Beau temps froid.
59	545858	160,2	29,34	3,6	755,3	N.-O.	Vent très froid.
60	552116	170,2	30,82	5,6	758,1	N.-O.	Beau temps.
	16 316 687	4816,4	885,36				
	543 889cc Moyenne.	160,5 Moy.	29,51 Moy.				

Série 1

N° des expériences.	Dates. — 1873.	Commencement de l'expérience.		Jour ou nuit. J N	Durée.	Poids de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	Poids de l'eau.	Poids de l'acide carbonique.	10 000 air normal en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	Poids de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
			h m		h m	gr	gr	gr			gr
61	2 mai	M.	6,45	J	12,11	692,290	4,158	0,310	59,68	4,45	7,763
62	5	S.	7,10	N	14,7	674,704	4,076	0,303	60,02	4,47	7,808
63	8	M.	6,10	J	12,5	690,720	4,380	0,303	62,98	4,36	8,196
64	13	S.	7,15	N	12,45	696,116	3,061	0,322	43,76	4,61	5,683
65	15	M.	6	J	11,38	676,450	3,398	0,317	49,96	4,65	6,493
66	20	M.	10	J N	23,45	683,155	3,115	0,328	45,36	4,78	5,893
67	23	M.	10,10	J N	24	692,072	5,080	0,317	72,84	4,54	9,488
68	26	M.	11	J N	24	677,977	4,713	0,300	69,00	4,39	8,985
69	29	M.	10,20	J N	23,36	704,483	3,536	0,333	49,92	4,70	6,487
70	3 juin	M.	10	J N	23,48	647,617	5,737	0,303	87,77	4,64	11,450
71	4	S.	6,45	J N	23,35	667,646	6,426	0,316	95,28	4,68	12,441
72	9	M.	10,15	J N	23,30	655,547	4,927	0,304	74,57	4,59	9,715
73	20	M.	10,10	J N	23,54	669,819	5,686	0,310	84,13	4,59	10,972
74	23	M.	6	J	12,12	677,003	5,695	0,304	83,38	4,45	10,873
75	24	S.	7,30	N	12	679,987	6,064	0,301	88,35	4,39	11,527
76	27	M.	6	J	11,36	662,091	6,178	0,293	92,41	4,38	12,061
77	30	M.	6,25	J	11,34	680,571	6,338	0,299	92,22	4,36	12,037
78	4 juill.	S.	6,30	J N	23,41	660,500	6,162	0,299	92,38	4,49	12,059
79	7	S.	6	J N	24,9	663,289	6,259	0,300	93,44	4,49	12,197
80	10	M.	6,15	J	12,20	668,591	//	0,308	//	4,60	//
81	12	M.	5,45	J	12,44	663,444	5,551	0,298	82,93	4,45	10,815
82	15	M.	10	J N	23,43	672,874	5,132	0,300	75,65	4,42	9,858
83	17	S.	6	J N	23,47	663,965	6,571	0,316	97,95	4,71	12,792
84	21	S.	6	J N	23,25	610,485	7,311	0,269	118,30	4,36	15,480
85	24	S.	6	J N	23,47	634,550	5,033	0,287	78,66	4,49	10,252
86	28	S.	6	J N	23,52	667,967	6,203	0,297	91,97	4,40	12,003
87	31	S.	6	J N	24,21	670,798	5,989	0,289	88,46	4,26	11,540
88	6 août	S.	6	J N	23,41	653,483	7,164	0,285	108,39	4,32	14,170
89	9	S.	6	J N	23,27	676,192	4,725	0,296	69,36	4,34	9,032
90	13	S.	6	J N	24,5	670,160	5,608	0,289	82,95	4,27	10,817
91	16	S.	5	J N	23,37	667,250	4,973	0,291	73,94	4,32	9,633
92	20	S.	6	J N	24,20	662,033	6,346	0,283	94,90	4,23	12,390
						21 433,829	165,595	9,670	2460,91	143,18	320,910
						669,807	5,341	0,302	79,38	4,47	10,351
						Moyenne.	Moyenne	Moy.	Moyenne	Moy.	Moy.

(Tableau C.)

N°s des expériences.	Volume de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO²; litres et cent. cub.	Acide carbonique en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	Acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	Température de l'air.	Pression H°.	Direction du vent.	État de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
61	535571	157,0	29,31	12,7	753,2	N.-O.	Très beau soleil.
62	521966	153,5	29,40	7,8	742,8	S.-O.	Orage la veille.
63	534353	153,5	28,72	9,0	743,4	S.-O.	Assez beau temps.
64	538536	163,1	30,28	7,0	757,3	N.-E.	Beau temps.
65	523324	160,2	30,61	10,6	753,7	N.-E.	Beau soleil.
66	528515	166,0	31,40	8,9	758,3	N.	Beau temps.
67	535406	160,2	29,92	11,3	754,8	O.	Vent très fort; pluie.
68	524496	151,7	28,92	12,2	751,0	S.-O.v. fort	Quelques ondées.
69	545012	168,4	30,89	7,8	759,6	de N. à S.	Temps couvert à la fin.
70	501018	153,4	30,61	15,0	749,2	S.-O.	Temps orageux.
71	516514	159,8	30,93	14,9	748,4	S.-O.	Chaleur et orage.
72	507150	153,6	30,28	14,7	751,0	S.-O.	Très beau temps.
73	518192	157,0	30,29	14,0	760,7	S. à S.-O.	Un peu de brouillard dans la matinée.
74	523745	153,8	29,36	16,0	756,8	O.	Beau soleil.
75	526051	152,6	29,00	13,6	753,9	S.-O.	Vent très fort; temps couvert.
76	512207	148,4	28,97	17,8	758,5	S.-O. faible	Temps nuageux.
77	526502	151,6	28,79	13,8	749,8	S.-O.	Brume et petite pluie; orage la veille.
78	510979	151,5	29,64	15,9	751,0	S.-O.	Orageux; petites ondées.
79	513137	152,2	29,66	18,5	755,9	O.	Beau temps : 25° maxima.
80	517241	155,8	30,12	21,5	753,0	S.-O.	Temps lourd et orageux.
81	513256	150,9	29,40	16,3	748,9	S.	Nuageux.
82	520549	151,7	29,14	14,2	755,9	S.-O. fort	Ondées et éclaircies.
83	513667	159,8	31,10	16,5	754,1	S.-O. fort	Nuageux et lourd.
84	472282	136,3	28,85	23,9	754,0	S. fort	Beau temps; 30°,6 maxima.
85	490904	145,3	29,59	17,9	755,2	S.-O.calme	25°,7 maxima.
86	516753	150,3	29,08	17,5	751,7	S.	Orage pendant la journée.
87	518938	146,1	28,15	15,8	756,8	de S.-O. à O.	Beau temps.
88	505545	144,5	28,58	18,0	757,6	O.	Beau temps,
89	523114	149,8	28,63	12,7	756,8	S.-O. fort	Qq. ondées; la veille, maxima: 33°,6.
90	518444	146,1	28,18	14,6	757,2	O.	Temps nuageux avec éclaircies.
91	516195	147,1	28,49	13,9	758,9	O. à N.-O.	Beau temps.
92	512157	143,3	27,98	16,0	750,5	S. à S.-O.	Pluie la nuit; beau temps après.
	16581 719	4894,5	944,27				
	518 178	152,9	29,508				
	Moyenne.	Moy.	Moy.				

SÉRIE 2.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1879.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
1	17 juin.	S. 7,30	J	10,56	680,078	....	0,302	4,44	....	....
2	19	M. 7	J	11,13	674,395	....	0,302	4,48	....	....
3	21	M. 7,30	J	7,53	662,517	5,560	0,294	4,40	83,22	10,851
4	23	M. 11	J N	27,25	658,548	....	0,293	4,44	....	....
5	26	S. 4,30	J N	24,44	643,093	6,208	0,302	4,66	95,61	12,481
6	28	M. 10,30	J	7,9	665,078	5,548	0,291	4,33	82,72	10,786
7	30	M. 10,30	J N	23,6	669,237	5,419	0,293	4,35	80,32	10,469
8	1er juil.	M. 10,15	J	6,55	672,209	7,025	0,296	4,36	103,42	13,512
9	3	M. 10,30	J	7,7	662,595	6,544	0,294	4,40	97,79	12,770
10	4	S. 8	N	14,48	678,820	4,962	0,308	4,50	72,56	9,451
11	7	M. 10,30	J	7,5	672,172	6,799	0,297	4,37	100,13	13,078
12	7	S. 8	N	10,57	678,927	5,964	0,303	4,43	87,07	11,358
13	8	S. 4	J N	25,55	675,995	5,128	0,294	4,32	75,28	9,806
14	10	M. 10	J	6,52	671,758	5,404	0,299	4,42	79,80	10,401
15	12	M. 10	J	6,42	664,662	6,114	0,291	4,34	91,14	11,893
16	14	S. 8	N	10,33	690,955	5,381	0,314	4,50	77,27	10,069
17	15	M. 10,30	J	7,48	670,836	5,849	0,295	4,36	86,43	11,273
18	16	S. 4	J N	23,4	658,597	6,083	0,295	4,44	91,51	11,942
19	18	S. 8	N	11,59	673,043	6,733	0,345	5,07	99,04	12,934
20	21	M. 10,10	J	6,49	665,404	5,445	0,301	4,48	81,16	10,580
21	22	S. 8	N	13,16	686,859	5,563	0,308	4,45	80,34	10,472
22	23	M. 10,30	J	7,4	666,353	5,693	0,296	4,40	84,71	11,046
23	25	M. 10,15	J	6,49	678,967	5,275	0,287	4,20	77,09	10,045
24	28	M. 10	J	7,9	663,055	6,663	0,280	4,18	99,49	12,993
25	28	S. 8	N	15,32	654,821	6,612	0,294	4,45	99,96	13,055
26	30	M. 10,30	J	7,5	666,489	7,193	0,293	4,35	106,77	13,954
27	30	S. 8	N	12,23	663,134	6,679	0,319	4,76	99,71	13,022
28	31	S. 4	J N	23,32	665,799	7,724	0,313	4,65	114,68	15,000
29	2 août.	M. 10	J	6,53	647,163	7,357	0,282	4,31	112,40	14,698
					19381,559	158,925	8681	128,84	2359,62	307,939
					668,329	6,112	0,299	4,44	90,75	11,843
					Moyenne.	Moyenne	Moy.	Moy.	Moyenne	Moy.

(TABLEAU A.)

Nos DES EXPÉRIENCES.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO²; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION H°	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
1	535019	152,6	28,52	16,3	742,5	S. O.	Pluie, temps orageux.
2	530624	153,0	28,83	18,6	751,9	S. à S.-O.	Nuageux.
3	512387	148,7	29,02	18,0	749,0	S. fort	Pluie après-midi.
4	509318	148,1	29,07	13,8	745,5	S.-O.	Pluie.
5	497365	153,0	30,76	18,0	752,0	S.-O.	Soleil ardent; maxima 23°8.
6	514368	147,1	28,59	18,2	751,3	S.-O. à O.	Orage le matin; beau temps après.
7	517585	148,6	28,71	14,7	746,3	S. fort	Pluie.
8	519883	149,8	28,81	17,0	741,8	S. à S.-O.	Vent fort; pluie.
9	512448	149,0	29,07	16,1	741,5	S.-O. t. fort	Bourrasques; pluie.
10	524996	155,9	29,69	12,2	751,0	O. très fort	Temps froid et rude.
11	519854	150,3	28,91	14,4	749,4	S.-O.	Pluie fine persistante.
12	525079	153,6	29,25	14,0	745,6	S.-O.	Pluie continue.
13	522811	149,0	28,49	12,7	743,7	S. à S.-O.	Bourrasques, averses.
14	519534	151,4	29,14	14,4	750,1	S.-O. fort	Beau temps.
15	514046	147,3	28,65	19,0	747,9	S. faible	Orageux; petite pluie.
16	534381	158,7	29,69	12,2	746,2	S.-O.	Pluie.
17	518822	149,4	28,79	14,5	748,8	O.	Nuageux.
18	509356	149,5	29,35	16,4	748,0	S.	Orageux; ondées et pluie.
19	520528	174,6	33,54	14,5	753,0	N.	*Brouillard intense.*
20	514620	152,2	29,57	13,0	742,2	S.-O à. O.	Tempête; averses sur averses.
21	531213	155,9	29,34	12,7	752,9	N.-O.	Temps brumeux.
22	515354	149,8	29,06	15,4	755,1	N.-O.	Temps calme; nébuleux.
23	525110	145,4	27,68	15,0	757,1	O. à N.-O.	Eclaircies.
24	512804	141,6	27,61	19,6	759,5	S.-O. faible	Calme et chaud soleil.
25	506435	149,0	29,42	18,1	757,9	S.-O.S. S-E.	Beau soleil; chaleur.
26	515459	148,6	28,82	20,4	753,2	O.	Beau temps; soleil un peu voilé.
27	512864	161,6	31,50	18,1	751,6	S.-O.	Nuageux.
28	514926	158,5	30,78	18,6	750,5	S.-O.	Ondées suivies de soleil.
29	500513	142,9	28,55	22,7	753,5	E. à N.-E.	Belle journée.
	15 007 702	4395,1	849,21				
	517 506	151,5	29,28				
	Moyenne	Moy.	Moy.				

SÉRIE 2.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1879.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10000 AIR NORMAL en poids ont donné : acide carbonique.	10000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1me d'air.
		h m		h m	gr	gr.	gr			gr.
30	4 août.	S. 8	N	12,14	677,481	5,390	0,315	4,61	78,93	10,287
31	6	M. 10,30	J	6,44	666,541	5,212	0,287	4,28	77,58	10,110
32	7	S. 4	J N	22,34	682,775	6,004	0,305	4,43	87,16	11,370
33	9	M. 10,15	J	6,44	674,503	5,712	0,293	4,31	83,97	10,949
34	11	M. 10,15	J	6,48	651,948	8,346	0,283	4,29	126,39	16,552
35	12	S. 4	J N	24,24	661,901	6,473	0,300	4,50	96,84	12,644
36	13	S. 8	N	11,54	680,600	6,863	0,315	4,58	99,83	13,038
37	16	M. 10	J	6,40	662,170	5,984	0,291	4,35	89,56	11,684
38	18	M. 10	J	6,47	669,253	6,110	0,289	4,28	90,46	11,804
39	19	S. 8	N	12,3	663,187	7,173	0,315	4,69	107,00	13,985
40	21	S. 8	N	12,4	672,431	6,456	0,315	4,65	95,09	12,414
41	22	S. 8.	N	12,10	677,583	6,265	0,315	4,61	91,61	11,955
42	23	M. 10	J	7,5	665,122	7,077	0,298	4,44	105,28	13,757
43	26	M. 6,30	J	11,41	670,613	5,191	0,293	4,34	76,81	10,008
44	27	S. 8	N	12,8	659,036	7,590	0,316	4,75	113,85	14,891
45	29	M. 6,30	J	11,43	682,634	....	0,303	4,43	....	....
46	30	M. 10	J	6,38	665,425	5,540	0,281	4,19	82,56	10,764
47	1er sept.	S. 8	N	12,3	696,063	4,313	0,320	4,57	61,58	8,011
48	2	M. 9,45	J	6,35	676,740	4,718	0,284	4,16	69,23	9,014
49	3	M. 10,15	J	6,24	665,262	5,943	0,286	4,27	88,54	11,550
50	3	S. 8	N	11,46	695,779	4,979	0,363	5,18	71,05	9,252
51	5	S. 4,30	J N	23,52	670,743	7,067	0,336	4,96	104,26	13,623
52	8	M. 9.45	J	6,36	666,008	5,458	0,294	4,38	81,28	10,596
53	10	S. 8	N	12,13	692,920	4,890	0,328	4,71	70,07	9,124
54	12	S. 4	J N	24,11	657,720	6,297	0,305	4,60	94,83	12,379
55	16	S. 8	N	11,50	684,864	....	0,331	4,83	....	....
56	18	M. 6,30	J	11,51	676,835	....	0,335	4,95	....	....
57	22	S. 8	N	12,12	688,099	....	0,320	4,66	....	....
58	24	M. 6,30	J	11,45	690,558	....	0,311	4,50	....	....
59	25	S. 8	N	12,9	699,426	3,869	0,329	4,69	55,01	7,152
					20244,220	148,920	9,256	136,19	2198,77	286,913
					674,807 Moyenne.	5,956 Moyenne	0,308 Moy.	4,53 Moy.	87,95 Moyenne	11,476 Moy.

(Tableau B.)

N° des expériences.	Volume de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	Acide carbonique en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	Acide carbonique pour 100000 volumes d'air atmosphérique.	Température de l'air.	Pression. H°.	Direction du vent.	État de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
30	523960	159,3	30,40	13,4	753,4	S.-O.	Nuit fraîche; abondante rosée.
31	515500	145,5	28,22	15,4	751,2	S.-O.	Averses et éclaircies.
32	528055	154,4	29,23	14,7	751,2	S.-O.	Averses et temps brumeux.
33	521657	148,3	28,42	16,0	752,0	O. à N.-O.	Belle journée après pluie.
34	504213	143,4	28,44	20,2	752,9	S.-E. faible	Chaleur humide.
35	511911	152,1	29,71	20,0	748,7	S.-E. à N.-O.	Légère brume; beau temps.
36	526373	159,3	30,26	15,0	753,5	S.-O.	Brumes et ondées.
37	512119	147,2	28,74	15,4	745,8	S.-O.	Temps orageux; averses.
38	517597	146,4	28,28	14,0	747,2	S.-O.	Averses sur averses.
39	512906	159,3	31,05	18,4	748,3	S.-O.	Chaleur humide; nuageux.
40	520055	159,7	30,70	14,7	748,5	S.-O.	Belle nuit.
41	524040	159,5	30,43	15,0	750,8	S.-O.	Nuageux; petite pluie après orage.
42	514403	151,0	29,35	18,2	749,9	S.-O. fort	Pluie.
43	518649	148,3	28,59	16,4	749,2	S.-O. t. fort	Averses et éclaircies.
44	509695	160,1	31,41	17,0	744,7	S. à S.-O.	Vent t. fort; temps brumeux; pluie.
45	527945	153,2	29,01	17,8	751,9	S.-O.	Eclaircies.
46	514637	142,3	27,65	16,8	754,0	S. à S.-O.	Temps calme; soleil pâle.
47	538332	161,9	30,07	8,2	764,0	N.-E.	Belle nuit; clair de lune.
48	523387	143,6	27,43	17,0	763,1	N. à N.-E.	V. faible; belle journée sans nuages.
49	514510	145,1	28,20	20,2	758,3	N. à N.-E.	Très belle journée.
50	538112	183,8	34,15	10,3	755,2	N.	*Brouillard très intense.*
51	518749	170,3	32,82	15,8	747,3	N.-O.	Brumeux et éclaircies.
52	515087	148,8	28,88	17,8	746,2	S.	Petites ondées.
53	535901	166,2	31,01	10,8	755,2	O. à S.-O.	Pluie fine.
54	508678	154,6	30,39	16,6	747,2	S.-O.	Temps couvert et petite pluie.
55	529671	167,6	31,64	14,2	749,9	S.-E.	Brumeux et brouillard.
56	523461	169,8	32,43	19,5	751,6	S.	Orageux; éclaircies.
57	532172	162,2	30,47	11,4	746,7	O. à S.-O.	Vent fort; temps couvert.
58	534074	157,4	29,47	15,7	745,1	S.-O. t. fort	Tonnerre; éclaircies.
59	540933	166,8	30,83	6,4	761,9	O.	Calme beau temps; clair de lune.
	15656782	4687,4	897,68				
	521892 Moyenne.	156,2 Moy.	29,92 Moy.				

Série 1.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1872.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide carbonique.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
1	9 sept.	M. 6	J	12	662,679	5,615	0,290	83,98	4,34	10,952
2	10	S. 7,30	N	11,45	683,391	5,974	0,314	86,61	4,56	11,299
3	18	S. 7,50	N	11,47	682,714	5,209	0,304	75,69	4,42	9,862
4	21	M. 6,40	J	11,53	697,627	4,155	0,304	59,17	4,34	7,698
5	23	S. 8	N	13,23	681,860	3,919	0,305	57,12	4,45	7,429
6	26	M. 7	J	12	703,971	3,856	0,306	54,45	4,32	7,080
7	27	S. 7,30	N	12,15	676,755	5,373	0,301	78,73	4,41	10,262
8	1er oct.	M. 6,50	J	12,20	680,571	5,046	0,301	73,56	4,40	9,583
9	2	S. 7,30	N	12,8	673,717	6,683	0,306	98,17	4,50	12,822
10	5	M. 6,25	J	10,23	690,027	4,733	0,303	68,09	4,36	8,866
11	8	M. 6,25	J	11,39	698,053	4,830	0,316	68,68	4,49	8,943
12	9	S. 7,30	N	12	694,506	4,366	0,309	62,44	4,42	8,126
13	12	M. 6,25	J	11,10	700,914	3,696	0,304	52,43	4,31	6,816
14	14	S. 7,30	N	11,46	695,188	3,425	0,324	49,00	4,63	6,368
15	17	M. 6,25	J	11,52	679,851	4,566	0,301	66,68	4,39	8,681
16	18	S. 7,30	N	11,22	704,979	3,946	0,313	55,64	4,41	7,235
17	21	S. 7,30	N	11,43	684,051	4,656	0,307	67,57	4,46	8,798
18	23	M. 6,25	J	12,15	702,051	4,543	0,329	64,26	4,65	8,364
19	25	S. 7,30	N	11,58	687,739	3,995	0,304	57,73	4,39	7,508
20	29	S. 7,30	N	11,43	693,603	4,644	0,306	66,48	4,39	8,654
21	12 nov.	M. 6,30	J	11,15	712,917	3,601	0,314	50,23	4,38	6,529
22	21	M. 6,25	J	11,41	696,695	4,298	0,302	61,28	4,31	7,974
23	7 déc.	M. 6,30	J	11,52	695,121	3,689	0,309	52,76	4,42	6,859
24	10	S. 8	N	12,21	703,540	3,180	0,316	44,97	4,48	5,842
25	13	M. 6,30	J	11,38	711,569	3,015	0,320	42,17	4,47	5,476
26	17	S. 8	N	11,54	700,632	3,522	0,315	49,99	4,47	6,516
27	20	M. 6,30	J	12	702,621	3,512	0,316	49,71	4,48	6,461
28	23	S. 8	N	11,53	703,390	3,325	0,323	47,02	4,57	6,110
29	27	M. 6,35	J	12	700,803	4,178	0,319	59,23	4,52	7,706
30	30	S. 8	N	11,40	709,121	3,548	0,326	49,76	4,58	6,467
					20810,656	129,098	9,307	1853,60	133,32	241,286
					693,688 Moyenne.	4,303 Moyenne	0,310 Moy.	61,78 Moyenne	4,44 Moy.	8,042 Moy.

(Tableau A.)

Nos DES EXPÉRIENCES.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en volumes à 0° et à 760mm en cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION. H°.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
1	512660	146,8	28,63	23,0	750,7	S.-E. faible	Intermittence de soleil.
2	528690	159,1	30,09	15,5	756,1	S.-O.	Nuit calme.
3	528162	153,9	29,13	12,0	745,7	S.-O.	Pluie.
4	539695	154,1	28,55	9,0	746,5	S.-O.	Vent très fort; pluie.
5	527502	154,6	29,30	10,5	741,9	S.-O.	Vent très fort; temps nuageux.
6	544603	154,7	28,40	12,8	755,6	O. violent	Soleil et pluie; nuages orageux.
7	523551	152,3	29,09	14,5	748,6	S.-O.	Calme.
8	526503	152,7	29,00	15,2	747,3	S.-S.-O.	Calme; belle journée.
9	521204	155,0	29,75	13,5	740,8	S.-O.	Orageux.
10	533817	153,5	28,75	13,6	758,0	N. faible	Vent frais.
11	540030	159,7	29,57	15,5	753,9	N.	Belle journée; soleil.
12	537284	156,4	29,10	9,4	748,5	S.-O.	Temps couvert.
13	542237	153,9	28,38	13,8	748,2	S.	Pluie, grêle, éclairs, tonnerre.
14	537819	163,9	30,47	9,0	749,1	N.-E. à S.	Temps calme.
15	525946	152,3	28,95	12,0	740,9	E,	Temps clair.
16	545385	158,4	29,04	5,2	747,7	E. à S.-E.	Découvert et froid.
17	529197	155,4	29,36	10,0	740,5	S.-S.-O.	Vent assez fort.
18	543130	166,6	30,67	12,0	747,7	N.	T. calme, brumeux; rosée abondante.
19	532047	153,8	28,90	8,0	737,8	S.	Vent très fort; soleil.
20	536584	155,2	28,92	10,0	751,4	N.-O. à S.-O.	Vent très fort; petite pluie.
21	551526	158,9	28,81	4,0	751,2	N. très fort	Pluie; grêle.
22	538974	153,0	28,38	11,0	748,8	S.	Petite pluie.
23	537759	156,3	29,06	7,5	744,5	N.-O.	Vent très fort; pluie.
24	544275	160,2	29,43	3,0	715,2	N.-O.	Tempête, pluie, neige, grêle.
25	550486	161,9	29,41	4,0	747,4	S.-O.	Pluie pendant la journée entière.
26	542025	159,3	29,38	6,2	744,4	S.-O.	Tempête, pluie, grêle.
27	543564	160,2	29,47	5,5	744,1	S.	Pluie.
28	544162	163,5	30,04	6,5	745,2	S. à S.-E.	Beau temps.
29	542159	161,4	29,76	7,8	750,8	S.	Temps couvert; brouillard.
30	548596	165,2	30,11	6,0	749,9	S.	Beau temps.
	16 099 572	4712,2	877,90				
	536 652cc Moyenne.	157,0 Moy.	29,26 Moy.				

Série 3.

N^os DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1880.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné :		POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.
								acide carbonique.	eau.	
		h m		h m	gr	gr	gr			gr
1	19 juin	M. 9,50	J	7,31	646,840	"	0,290	4,41	"	"
2	22	S. 8	N	13,18	671,254	5,713	0,311	4,59	84,39	11,004
3	23	S. 3	J N	23,18	673,565	"	0,311	4,61	"	"
4	25	S. 8	N	12,54	671,039	5,586	0,334	4,94	82,57	10,763
5	26	M. 9,40	J	6,53	667,126	5,538	0,303	4,50	82,33	10,733
6	28	S. 8	N	12, 1	673,950	5,631	0,324	4,76	82,85	10,803
7	29	M. 9,30	J	6,48	658,582	6,621	0,292	4,38	99,53	12,999
8	30	S. 3	J N	23,40	667,300	6,174	0,311	4,61	91,67	11,963
9	2 juill.	S. 8	N	12, 2	665,744	5,913	0,320	4,76	88,03	11,484
10	3	M. 9,45	J	6,53	678,547	6,134	0,305	4,46	89,59	11,688
11	6	S. 8	N	11,56	677,229	5,736	0,326	4,78	83,98	10,951
12	7	S. 3	J N	23,30	666,550	5,566	0,309	4,60	82,81	10,797
13	8	S. 8	N	11,52	671,919	5,132	0,309	4,56	75,80	9,875
14	9	M. 9,50	J	7, 4	669,076	5,564	0,293	4,35	82,47	10,752
15	10	M. 10,30	J	7, 7	664,306	5,258	0,293	4,38	78,53	10,234
16	12	M. 10,20	J	7, 4	670,045	5,447	0,292	4,33	80,63	10,511
17	14	S. 2,45	J N	24,35	661,829	7,428	0,310	4,63	110,98	14,511
18	16	M. 9,45	J	7,18	646,289	8,461	0,293	4,47	129,22	16,927
19	16	S. 8	N	11,54	668,868	7,711	0,338	5,00	113,97	14,906
20	17	M. 10,25	J	7, 8	657,055	8,496	0,295	4,44	127,65	16,719
21	22	M. 9,50	J	9,22	661,412	6,724	0,288	4,31	100,63	13,144
22	23	S. 8	N	12, 7	657,361	6,196	0,353	5,33	93,37	12,187
23	24	M. 10, 5	J	7,11	659,811	6,920	0,295	4,43	103,79	13,560
24	26	S. 3	J N	23,54	665,292	"	0,297	4,47	"	"
25	27	S. 8	N	12, 2	670,031	6,096	0,310	4,58	90,16	11,763
26	29	M. 9,30	J	7,35	663,144	6,913	0,286	4,27	103,17	13,478
27	31	M. 9,50	J	7,24	660,889	4,965	0,284	4,27	74,56	9,713
28	3 août	M. 9,50	J	7,38	664,412	5,407	0,288	4,30	80,72	10,522
29	6	M. 9,45	J	6,40	659,894	6,855	0,287	4,30	102,81	13,431
30	9	M. 10	J	7	664,308	5,376	0,283	4,22	80,27	10,463
31	11	M. 10	J	7, 5	665,652	6,108	0,281	4,19	90,92	11,864
32	13	M. 10	J	6,52	658,743	7,787	0,289	4,34	116,82	15,284
33	14	M. 10	J	7, 3	673,490	7,921	0,302	4,44	116,24	15,207
34	18	M. 10	J	6,55	650,422	7,349	0,281	4,27	111,71	14,609
35	19	M. 10	J	6,56	644,523	8,010	0,284	4,35	122,75	16,069
36	21	M. 10,15	J	6,50	659,238	7,792	0,289	4,33	116,81	15,282
37	28	M. 9,45	J	6,59	671,001	7,915	0,291	4,29	116,58	15,252
					24576,736	220,443	11,147	166,25	3288,31	429,448
					664,236 Moyenne.	6,483 Moyenne	0,301 Moy.	4,49 Moy.	96,71 Moyenne	12,630 Moy.

(SEUL TABLEAU.)

N°s DES EXPÉRIENCES.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en cent. cub. à 0° et à 760mm.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION H°.	DIRECTION du vent.	ÉTAT de l'atmosphère.
	cc	cc		o			
1	500263,7	146,7	29,32	20,0	745,4	S.	Belle journée; soleil.
2	519145,3	157,4	30,31	14,4	748,6	O.	Temps couvert.
3	520932,0	157,3	30,19	13,3	746,5	S.-O.	Averses.
4	518978,3	169,1	32,58	13,2	748,8	S.-O. et N.	Brume; temps orageux.
5	515952,6	153,2	29,67	15,4	750,4	N. à N.-O.	Soleil; belle journée.
6	521230,2	163,8	31,42	14,0	757,1	N. à S.-O.	Brume de nuit; rosée abondante le matin.
7	509344,1	147,6	28,97	17,2	755,5	O. faible	Beau soleil.
8	516087,1	157,3	30,47	15,9	746,8	S.-O.	Orageux; averses.
9	514883,6	161,9	31,44	15,0	748,8	S.-O	Averses pendant la nuit.
10	524785,5	154,6	29,45	17,6	747,1	S.-O. fort	Pluie d'orage; tonnerre.
11	523766,1	165,1	31,52	13,4	750,4	S.-O.	Nuageux et pluie.
12	515507,1	156,5	30,35	14,0	746,1	S. à S.-O.	Fréquentes averses.
13	519659,5	156,3	30,07	12,8	748,9	S.-O.	Couvert; nuageux.
14	517460,2	148,5	28,69	19,5	749,0	S. à S.-O.	Ondées orageuses; vent fort.
15	513771,1	148,5	28,90	16,2	751,3	S.-O. à O.	Averses et éclaircies.
16	518210,2	148,0	28,56	16,5	758,1	S.-O.	Soleil; brise fraîche.
17	511855,7	156,8	30,63	20,3	755,7	O. à S.-O.	Deux orages pendant l'expérience.
18	499836,8	148,3	29,66	22,0	754,2	S.	Orageux; chaleur lourde.
19	517299,3	171,2	33,09	16,8	753,6	S. à S.-O.	*Brouillard intense.*
20	508163,4	149,5	29,41	22,6	753,6	S.-O.	Journée chaude; orage.
21	511533,4	145,9	28,52	17,0	751,8	N.-E.	Soleil voilé.
22	508400,4	178,9	35,18	16,2	751,2	O.	*Calme; brume de chaleur.*
23	510294,6	149,4	29,27	23,8	750,2	O. à N.-O	Journée chaude; ciel nuageux.
24	514533,5	150,6	29,26	17,0	742,2*	S.-O.	Tempête violente avec tonnerre.
25	518199,3	156,8	30,25	16,0	749,9	S.-O. faible	Temps calme; très belle nuit.
26	512873,0	144,9	28,25	22,3	743,8	S.-O. fort	Pluie d'orage; tonnerre.
27	511128,8	144,0	28,17	16,6	749,8	S.-O.	Orageux avec éclaircies.
28	513853,3	145,8	28,37	17,5	751,9	O. frais.	Soleil; belle journée.
29	510358,8	145,2	28,45	18,5	744,5	O. à S.-O.	Temps lourd et pluvieux.
30	513772,6	143,0	27,83	18,2	755,2	N.-O.	Belle journée; soleil.
31	514812,0	142,5	27,68	19,2	758,7	N.-E.	Soleil ardent; vent frais.
32	509469,3	146,3	28,71	17,8	754,1	N. à N.-E.	Vent faible; éclaircies.
33	520874,5	153,1	29,39	16,4	753,6	N.-E.	*Bruine et brouillard.*
34	503033,5	142,2	28,26	23,0	753,3	N.-E.	Soleil très chaud; belle journée.
35	498471,2	143,6	28,80	19,3	752,1	N.-E. faible	Orage lointain; soleil voilé.
36	509852,2	146,2	28,67	21,8	752,8	N. à N.-E ft	Soleil très chaud.
37	518949,5	147,4	28,40	18,0	756,7	N. tr. faible	Couvert et un peu brumeux.
	19007541,7	5643,4	1098,16				
	513717,3 Moyenne.	152,5 Moy.	29,68 Moy.				

* Minimum absolu du mois de juillet.

La lecture de ces Tableaux fait ressortir la concordance des résultats partiels; on ne trouve aucune variation dans le chiffre des dix-millièmes; et si l'on excepte les temps de brouillard, la plus grande différence observée entre les *maxima* et les *minima* est de 3 ou 4 pour 100 000 en volume.

Je n'ai jamais obtenu, même à Paris, la proportion de $\frac{4}{10000}$ et je ne parle ici que pour mémoire du chiffre de 6 *dix-millièmes*, en volume, encore plus inexact.

Après sept ans d'intervalle, je retrouve dans l'air la même proportion d'acide carbonique et, comme l'indique le résumé des observations présenté dans le Tableau ci-joint, 220 expériences *à la station des Champs*, dans les conditions météorologiques les plus variées, ont donné une *moyenne générale* de 29,62 acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique, sec à 0° et à 760.

TABLEAU RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS.

Station des champs; altitude : 100^{m}.

NUMÉRO de la série.	NOMBRE d'expériences.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760 avec CO^2; litres et centim. cubes.	ACIDE carbonique en centim. cubes, à 0° et à 760.	ACIDE carbonique pour 100 000 volumes d'air sec, à 0° et à 760.
Série 1..........	92	532.906^{cc}	156,8^{cc}	29,42
Série 2..........	91	527.539	157,1	29,77
Série 3..........	37	513.717	152,5	29,68
Total........	220	1574.162	466,4	88,87
Moyenne générale en volume..................		524.720^{cc}	155,5^{cc}	29,62

Comme moyenne générale, en poids, on a trouvé 4,52 acide carbonique pour 10000 d'air sec, à 0° et à 760 :

POIDS de l'air sec à 0° et à 760 dans l'aspirateur.	POIDS de l'acide carbonique.	10000 AIR en poids, ont donné :
gr 678,294	gr 0,307	4,52 ac. carbonique.
Moyennes de 220 expériences.		

Dans les Tableaux qui résument les observations des 3 séries, j'ai désigné comme *air normal* le poids de l'air sec à 0° et à 760, auquel était ajoutée la proportion d'eau, en vapeur, qu'il contient au moment de l'expérience.

La moyenne de l'acide carbonique pour 10000 d'*air normal*, en poids, était de 4,49, chiffre différant, à peine, de la proportion 4,52, que je viens d'inscrire.

La durée des expériences a varié entre douze heures, pendant la nuit ou le jour, et sept heures; de 9^h du matin à 4^h du soir, par les journées de soleil. Des observations furent aussi prolongées pendant vingt-quatre heures, afin d'obtenir directement des *moyennes :* 42 de ces expériences, ayant duré de 23 à 24 heures, ont fourni la *moyenne* de 29,76 acide carbonique, pour 100000, en volume.

TABLEAU DES MINIMA ET DES MAXIMA.

Série 1.

Minimum absolu : 27,98, expérience n° 92; 20 août 1873. Durée 24^h,20; vent de S. à S.-O., beau temps et pluie.

Maximum absolu : 31,40, expérience n° 66; 20 mai 1873. Durée 23^h,45; vent du N., beau temps.

Série 2.

Minimum absolu : 27,43, expérience n° 48; 2 septembre 1879. Durée 6^h,35 de jour; vent du N. à N.-E., sans nuages.

Maximum absolu : 34,15, expérience n° 50; 3 septembre 1879. Durée 11^h,46 nuit; vent du N., *brouillard très intense*.

Série 3.

Minimum absolu : 27,68, expérience n° 31; 11 août 1880. Durée 7^h,5 de jour; vent du N.-E., soleil ardent

Maximum absolu : 35,18, expérience n° 22; 23 juillet 1880. Durée 12^h,7 nuit; vent O., *temps calme, brume de chaleur.*

On remarquera avec intérêt que dans la série 2, le maximum absolu 34,15 signalé le 3 septembre succède, après vingt-quatre heures d'intervalle, au minimum de 27,43 obtenu par une belle journée de soleil.

Un *brouillard très intense*, avec vent du Nord, avait amené cette perturbation subite dans la proportion du gaz carbonique.

L'examen attentif des Tableaux montre, en effet, que les *maxima* observés correspondent toujours à des temps de *brouillard* ou de *brume*. Douze expériences faites dans ces conditions, en 1879, ont donné une moyenne de 31,66; dans la série de 1880, on a obtenu 32,33 comme moyenne de 5 observations pendant les nuits calmes, avec brouillard ou brume.

La vapeur *vésiculaire* qui constitue le *brouillard* peut sans doute condenser une petite proportion d'acide carbonique dans un volume déterminé d'air; cependant je n'ai pu trouver aucune relation à établir entre l'état hygrométrique de l'atmosphère et la proportion de l'acide carbonique.

Il serait, peut-être, plus rationnel d'admettre que pendant le calme absolu qui accompagne le brouillard, l'air, pour ainsi dire confiné, subit l'influence directe des

émanations de la terre, et des phénomènes dus à l'action des plantes, ou des masses de matières organiques, en voie de décomposition.

L'air recueilli pendant la nuit contient plus d'acide carbonique que pendant le jour : 28,91 dans 100 000, en volume, est la proportion trouvée pour le jour, entre 9^h du matin et 4^h du soir, comme moyenne de 42 observations faites en 1879; 30,84 est la proportion pour la nuit; il est vrai que plusieurs nuits brumeuses sont comprises dans cette moyenne de 31 observations.

Théodore de Saussure, en 1816, et plus récemment M. Boussingault, ont signalé très nettement cette influence du jour et de la nuit. *Cependant, en présence des nombreuses anomalies que présentaient les observations partielles*, notre éminent confrère *croyait devoir déclarer que, pour admettre cette opinion d'une manière définitive, il convenait d'attendre de nouvelles recherches* (1).

J'espère que les résultats publiés aujourd'hui viennent apporter la solution attendue.

Nous venons d'établir que les *maxima* ont été obtenus, soit pendant la nuit, soit par des temps de brouillard ou de brume. Les *minima* correspondent, au contraire, à des journées sans nuages avec beau soleil.

En jetant les yeux sur les observations inscrites du 29 juillet au 28 août 1880, dans une belle saison d'été, on trouvera une série de douze expériences dont la moyenne se fixe à 28,41, avec un *minimum absolu* de 27,68.

L'influence de l'insolation se manifeste ainsi par une diminution notable dans la proportion de l'acide carbonique.

Ces résultats se trouvent opposés à ceux de M. Théodore de Saussure qui admettait que *la quantité d'acide*

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 465.

carbonique contenue dans l'atmosphère est beaucoup plus grande en été qu'en hiver ([1]).

Le grand vent du Sud-Ouest, qui domine dans nos contrées, amène souvent la pluie ou les tempêtes; il met fin, ordinairement, au régime des *minima*. Les nombres moyens de 29 ou de 30, sont alors soudainement atteints.

On admet généralement que la condensation de la vapeur d'eau, dans l'air, entraîne vers le sol une certaine proportion de l'acide carbonique atmosphérique, mis en dissolution. Volontiers, j'admettais aussi la réalité de ce phénomène de restitution et d'échange, qui nous apparaît si vraisemblable; cependant je n'ai pu constater aucun changement appréciable dans le volume du gaz carbonique de l'air, à la suite de pluies d'orages, ou même pendant une période de grandes pluies.

Quant à la vapeur d'eau atmosphérique, elle varie entre des limites étendues, suivant la température de l'air et suivant son état de saturation. Voici les chiffres extrêmes fournis par mes observations :

	Eau, en poids, pour 10 000 air normal.	Poids de l'eau, en vapeur, dans 1^{mc} d'air.	
Série 1.		gr	
Maximum absolu..	118,30	15,480	21 juillet 1873
Minimum » ..	32,76	4,250	25 avril 1873
Série 2.			
Maximum absolu..	126,39	16,552	11 août 1879
Minimum » ..	32,49	4,215	12 nov. 1879
Série 3.			
Maximum absolu..	129,22	16,927	16 juillet 1880
Minimum » ..	74,56	9,713	31 juillet 1880

Le poids moyen de l'eau, en vapeur, dans 1^{mc} d'air a été

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. II, p. 203.

de $10^{gr},440$ pour l'ensemble de 209 dosages, dans les 3 séries d'observations.

Influence de la végétation.

Les observations simultanées et comparatives, sous bois et dans les récoltes, montrent que la diffusion des gaz est pour ainsi dire instantanée; les variations dans la proportion de l'acide carbonique sont à peine appréciables.

Vingt-sept expériences dans un jeune bois-taillis, bien feuillu, ont donné une moyenne de 29,17 acide carbonique pour 100000 d'air en volume; tandis qu'on obtenait 29,02 aux mêmes heures, à la station des champs.

L'air puisé dans une très belle récolte de trèfle rouge en fleurs, au mois de juin, contenait 28,98 pour 100000; on trouvait pendant ce temps 29,15 à la station normale.

Une prise d'air établie à $0^{m},30$ au-dessus du sol, dans un champ d'orge garni de luzerne, en pleine végétation, au mois de juillet, donne pour moyenne de l'acide carbonique 28,29; à la station des champs, on trouve 29,33 pour 100000 en volume.

Dans ces dernières expériences, le phénomène de *réduction* devient très sensible; sans doute, il eût été plus facile encore à saisir si la prise de l'air ne s'était trouvée, forcément, trop rapprochée d'un sol, chaud et humide, qui devait émettre, lui-même, de l'acide carbonique.

Nous avons présenté en deux Tableaux tous les résultats numériques.

Le premier de ces Tableaux résume les observations faites simultanément à la *station des bois* et à la *station des champs;*

Le deuxième comprend les observations poursuivies dans le champ de trèfle incarnat et dans l'orge, mélangée de luzerne.

Influence de la végétation. **STATION**

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1872.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.
		h '		h '	gr	gr	gr
1	9 sept.	M. 7, 5	J	12,53	666,046	6,297	0,291
2	10	S. 7,40	N	13,15	670,751	5,969	0,303
3	13	S. 7,30	J N	16,50	662,973	6,529	0,303
4	18	S. 7,30	N	12,43	676,211	5,414	0,306
5	21	M. 6, 5	J	11,35	692,374	4,410	0,303
6	23	S. 7,30	N	13,50	676,927	4,037	0,305
7	26	M. 6,20	J	11,43	701,555	4,347	0,303
8	27	S. 7	N	14,32	671,524	5,584	0,300
9	1er oct.	M. 6,18	J	11,18	673,972	5,297	0,304
10	2	S. 7	N	11,50	668,243	6,832	0,303
11	5	M. 6	J	11,13	692,425	5,217	0,305
12	8	M. 6	J	11,31	687,392	4,983	0,315
13	9	S. 7	N	11,57	701,203	4,781	0,315
14	12	M. 6	J	11,37	694,591	4,290	0,304
15	14	S. 7	N	11,24	699,996	3,636	0,329
16	17	M. 6	J	11,33	679,647	4,864	0,306
17	18	S. 7	N	12, 8	700,505	3,991	0,313
18	21	S. 7	N	12,17	682,537	4,892	0,308
19	23	M. 6	J	12,16	694,104	4,723	0,331
20	25	S. 7	N	12	686,226	4,117	0,300
21	29	S. 7	N	12,28	686,236	4,672	0,301
22	12 nov.	M. 6	J	11,34	711,482	3,913	0,311
23	21	M. 6	J	11,39	691,429	5,214	0,302
	1873.						
24	10 août	M. 6	J	11,34	671,975	5,455	0,296
25	14	M. 6	J	12, 8	657,231	6,354	0,286
26	17	M. 6	J	11,47	656,197	4,263	0,282
27	21	M. 6	J	11,43	654,123	7,190	0,284
					18407,875	137,271	8,209
					681,773 Moyenne.	5,084 Moyenne.	0,304 Moyenne.

DES BOIS. *Expériences comparatives.*

N°s DES EXPÉRIENCES.	10 000 AIR NORMAL en poids ont donné : eau.	acide car-bonique.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en cent. cub. à 0° et à 760mm.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	EXPÉRIENCES comparatives, station des Champs, CO^2 pour 100 000 air en volumes.	N°s DES EXPÉRIENCES à la station des Champs.
			gr	cc	cc			Série 1.
1	93,62	4,32	12,220	515264	147,2	28,56	28,63	1
2	88,16	4,48	11,502	518909	153,5	29,58	30,09	2
3	97,47	4,53	12,729	512894	153,5	29,92	Nulle.	//
4	79,39	4,48	10,349	523133	154,7	29,57	29,13	3
5	63,26	4,35	8,233	535633	153,5	28,65	28,55	4
6	59,25	4,48	7,708	523687	154,6	29,52	29,30	5
7	61,55	4,30	8,009	542732	153,5	28,28	28,40	6
8	82,43	4,43	10,748	519505	151,8	29,22	29,09	7
9	77,94	4,48	10,159	521401	154,2	29,57	29,00	8
10	101,15	4,49	13,215	516969	153,4	29,67	29,75	9
11	74,75	4,38	9,739	535672	154,6	28,86	28,75	10
12	71,93	4,54	9,370	531785	159,3	29,95	29,57	11
13	67,69	4,46	8,813	542466	159,3	29,36	29,10	12
14	61,35	4,35	7,983	537347	153,9	28,64	28,38	13
15	51,64	4,67	6,714	541540	166,4	30,72	30,47	14
16	71,02	4,46	9,250	525790	154,7	29,42	28,95	15
17	56,62	4,44	7,364	541925	158,4	29,22	29,04	16
18	71,13	4,48	9,264	528026	155,8	29,50	29,36	17
19	67,56	4,73	8,797	536984	167,4	31,17	30,67	18
20	59,61	4,34	7,755	530876	151,8	28,59	28,90	19
21	67,59	4,35	8,800	530884	152,3	28,68	28,92	20
22	54,67	4,34	7,109	550414	157,3	28,57	28,81	21
23	74,81	4,34	9,747	534901	153,0	28,60	28,38	22
24	80,49	4,36	10,493	519852	149,8	28,81	28,63	89
25	95,70	4,30	12,496	508444	144,5	28,42	28,18	90
26	64,42	4,27	8,397	507642	142,9	28,15	28,49	91
27	108,67	4,29	14,208	506040	143,7	28,39	27,98	92
	2003,97	119,44	261,171	14240715	4155,0	787,59	754,52	
	74,22 Moyenne.	4,42 Moyenne.	9,673 Moyenne.	527433 Moyenne.	153,8 Moyenne	29,17 Moyenne	29,02 Moyenne.	

Influence de la végétation. TRÈFLE INCARNAT.

N°s DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1873.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.
					PRISE D'AIR DANS LA RÉCOLTE		
		h m		h m	gr	gr	gr
1	23 juin	M. 6	J	12,20	671,172	7,336	0,291
2	24	S. 7,30	N	12,23	674,459	6,180	0,302
3	27	M. 6,10	J	12	667,282	6,882	0,289
4	30	M. 6,15	J	12	677,469	7,058	0,298
5	4 juillet	S. 6,50	J N	24,13	653,198	6,369	0,301
					3343,580	33,825	1,481
					668,716 Moyenne.	6,765 Moyenne.	0,296 Moyenne.
					PRISE D'AIR DANS LE CHAMP		
6	10 juillet	M. 6, 5	J	12,29	661,895	7,875	0,284
7	12	M. 6,10	J	12	655,135	6,944	0,280
8	15	M. 6	J	12,16	667,520	6,227	0,290
9	18	M. 6	J	12, 5	664,407	7,350	0,286
10	22	M. 6	J	12	618,277	9,302	0,268
11	25	M. 6	J	12	625,344	6,844	0,270
12	29	M. 6	J	12, 9	657,862	7,443	0,291
13	1er août	M. 6	J	12, 6	663,986	6,467	0,284
14	7	M. 6	J	12, 7	648,088	8,103	0,282
					5863,514	66,555	2,535
					651,501 Moyenne.	7,395 Moyenne.	0,281 Moyenne.

Orge, Luzerne. *Expériences comparatives:*

N°s des expériences.	Poids de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.	10 000 air normal en poids ont donné : eau.	10 000 air normal en poids ont donné : acide carbonique.	Volume de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2 ; litres et cent. cub.	Acide carbonique en cent. cub. à 0° et à 760mm.	Acide carbonique pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	Expériences comparatives, station des Champs, CO^2 pour 100 000 air en volumes.	N°s des expériences à la station des Champs.
de Trèfle incarnat.								
	gr			cc	cc			Série 1.
1	14,128	108,073	4,306	519228,6	147,3	28,36	29,36	74
2	11,844	90,76	4,44	521777,0	153,0	29,32	29,00	75
3	13,331	102,04	4,28	516219,0	146,2	28,32	28,97	76
4	13,466	103,06	4,36	524102,3	151,0	28,81	28,79	77
5	12,603	96,53	4,56	505332,5	152,2	30,11	29,64	78
	65,372	500,463	21,946	2586659,4	749,7	144,92	145,76	
	13,074 Moyenne.	100,092 Moyenne.	4,389 Moyenne.	517331,8 Moyenne.	149,9 Moyenne	28,98 Moyenne	29,15 Moyenne.	
d'Orge, avec Luzerne.								
6	15,356	117,36	4,23	512823,9	143,6	27,99	30,12	80
7	13,701	104,84	4,23	506820,7	142,0	28,01	29,40	81
8	12,058	92,38	4,31	516403,7	146,9	28,44	29,14	82
9	14,299	109,37	4,26	513994,2	145,0	28,21	31,10	83
10	19,447	148,16	4,27	478308,5	135,8	28,39	28,85	84
11	14,147	108,22	4,28	483775,4	136,9	28,29	29,59	85
12	14,624	111,84	4,37	508935,0	147,1	28,90	29,08	86
13	12,589	96,42	4,24	513667,5	143,9	28,01	28,15	87
14	16,161	123,42	4,29	501370,8	142,4	28,39	28,58	88
	132,382	1012,01	38,48	4536099,7	1283,6	254,63	264,01	
	14,709 Moyenne.	112,43 Moyenne.	4,27 Moyenne.	504011,08 Moyenne.	142,6 Moyenne	28,29 Moyenne	29,33 Moyenne.	

PARIS, RUE DE VIGNY,

Nos DES EXPÉRIENCES.	DATES. — 1873.	COMMENCEMENT de l'expérience.	JOUR ou NUIT. J N	DURÉE.	POIDS de l'air sec à 0° et à 760mm dans l'aspirateur.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'acide carbonique.
				h	gr	gr	gr
1	21 mai.	M. 10	J N	74	889,692	6,056	0,416
2	27	M. 10	J N	79,40	994,114	5,815	0,461
	1875.						
3	8 mai.	M. 10	J N	80,41	992,404	//	0,465
4	15	M. 6	J	14,56	687,426	//	0,325
5	25	M. 10	J N	79,50	987,382	//	0,452
6	31	M. 6	J N	20,26	979,209	//	0,436
	1879.						
7	15 janvier	S. 1	J N	11	406,180	//	0,206
8	17	M. 11	J N	84,15	1028,173	//	0,546
9	27	M. 10,5	J N	59,20	723,812	//	0,389
10	4 février	M. 11	J N	78,42	1011,079	//	0,505
11	13	M. 6,30	J N	72,2	890,629	//	0,442
12	26	S. 3	J N	87,15	1120,142	//	0,552
13	19 mars.	Midi 15	J N	19,30	884,887	4,802	0,454
14	3 avril.	M. 6	J N	15,26	788,145	4,183	0,393
15	8	S. 3	J N	71	890,115	5,438	0,442
16	25	M. 6	J	14,30	884,517	4,940	0,421
17	2 mai.	M. 6	J	14,38	1002,401	4,270	0,470
18	5	S. 3	J N	80	1003,018	//	0,458
19	10	M. 6	J	15	996,694	3,039	0,472
20	12	S. 3	J N	71,20	896,727	5,770	0,446
21	19	M. 6,5	J	14,42	978,838	6,586	0,458
22	24	M. 6	J	14,10	992,370	5,934	0,463
					20027,954	56,833	9,672
					910,361	5,166	0,439
					Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.

PARC MONCEAU.

N°s DES EXPÉRIENCES.	10000 AIR NORMAL en poids ont donné : acide carbonique.	eau.	POIDS de l'eau en vapeur dans 1mc d'air.	VOLUME de l'air sec à 0° et à 760mm avec CO^2; litres et cent. cub.	ACIDE CARBONIQUE en cent cub. à 0° et à 760mm.	ACIDE CARBONIQUE pour 100 000 volumes d'air atmosphérique.	APRÈS L'HIVER. Mois de mai.
			gr	cc	cc		
1	4,64	67,57	8,798	688294,2	210,3	30,55	30,55
2	4,61	58,12	7,561	769076,2	233,2	30,32	30,32
3	4,68	"	"	767756,6	235,6	30,69	30,69
4	4,72	"	"	531816,4	164,4	30,95	30,95
5	4,57	"	"	763637,5	228,8	29,95	29,95
6	4,45	"	"	757536,8	220,7	29,13	29,13
7	5,07	"	"	314241,4	104,3	33,19	"
8	5,31	"	"	795460,6	276,5	34,75	"
9	5,37	"	"	559989,7	196,9	35,16	"
10	4,99	"	"	782218,8	255,3	32,63	"
11	4,96	"	"	689032,2	223,9	32,49	"
12	4,92	"	"	866591,6	279,2	32,21	"
13	5,12	53,94	7,016	684367,3	229,6	33,54	"
14	4,98	52,76	6,862	609548,0	198,9	32,63	"
15	4,96	60,69	7,899	688410,8	223,6	32,48	"
16	4,76	55,51	7,221	684081,1	213,3	31,18	"
17	4,69	42,39	5,507	775252,4	238,0	30,69	30,69
18	4,57	"	"	775729,6	232,0	29,90	29,90
19	4,74	30,40	3,942	770838,6	239,0	31,00	31,00
20	4,97	63,93	8,319	693525,0	225,8	32,55	32,55
21	4,68	66,83	8,699	757029,0	231,7	30,60	30,60
22	4,64	59,44	7,731	767494,3	234,2	30,51	30,51
	106,40	611,58	79,555	15491928,1	4895,2	697,10	366,84
	4,83	55,50	7,232	704178,5	222,5	31,68	30,57
	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.	Moyenne.

Un fait intéressant est encore signalé dans un de mes registres, au 16 septembre 1873.

La présence d'un troupeau de trois cents moutons au pâturage, dans le voisinage de l'appareil, pendant une belle journée calme, s'est révélée par une augmentation notable dans la proportion de l'acide carbonique : on a obtenu 31,78 pour 100000, en volume. Il est vrai que l'air était puisé à $1^m,50$ au-dessus du sol.

A Paris, rue de Vigny, près du parc Monceau, pendant le mois de mai, alors que les feux commencent à s'éteindre, la proportion d'acide carbonique se règle à une moyenne de 30,57 pour 100000 parties d'air en volume, cette moyenne déduite des observations que j'ai faites, pendant les années 1873, 1875 et 1879.

Un *maximum* de 35,16 a été obtenu le 27 janvier 1879, pendant la période de la plus active combustion, dans les foyers; le *minimum* 29,13 est à la date du 31 mai 1875.

Les détails inscrits dans le Tableau des pages 208 et 209 montrent que mes expériences, à Paris, se sont prolongées souvent pendant plusieurs jours de suite, afin d'établir de bonnes moyennes.

Deux aspirateurs, d'une capacité de 100^{lit} chacun, étaient installés dans mon laboratoire; en les faisant fonctionner alternativement, on pouvait obtenir un écoulement d'eau très régulier et correspondant à un volume d'air exactement déterminé, en prenant les soins ordinaires. La prise d'air se faisait sur le toit de la maison, sans pouvoir éviter le voisinage de quelques cheminées.

Dans une Communication faite à l'Académie le 5 janvier 1880 [1], M. Marié-Davy, directeur de l'Observatoire météorologique de Montsouris, a présenté les résultats

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 32.

analytiques obtenus pendant quatre années dans cet établissement par M. Albert Lévy et son aide M. Allaire. Ces résultats ont été insérés, chaque mois, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. On peut y voir que la quantité de gaz carbonique trouvée dans 100000 parties d'air, en volume, oscille entre 22 et 36. M. le directeur de l'Observatoire *croit pouvoir expliquer ces variations du gaz carbonique par les changements d'allure des grands courants aériens. Ce courant deviendrait ainsi un des éléments de la prévision du temps à longue échéance....* A partir du mois d'octobre dernier, et spécialement du 24 de ce mois, les observateurs de Montsouris voient baisser d'une manière très accentuée la proportion d'acide carbonique renfermée dans l'air. « *C'était,* pour eux, *l'indice d'un changement complet s'opérant dans le mode de circulation de l'atmosphère dans nos régions.* »

Je n'ai pas à discuter ici la valeur de cette hypothèse, mais je dois faire remarquer que les variations de 22 à 36, signalées par M. Marié-Davy, sont en complet désaccord avec mes expériences. En outre, je n'ai trouvé aucune diminution anormale dans la proportion de l'acide carbonique du 2 octobre au 14 novembre 1879. Pendant cette période, trente analyses ont donné une moyenne de 30,1 acide carbonique, en volume, pour 100000 parties d'air; ce chiffre est plutôt un peu plus élevé que celui de la moyenne générale. La diminution du gaz carbonique, annoncée comme *un signe du temps,* ne s'est donc pas manifestée dans notre contrée.

Dès l'année 1816, les savants les plus éminents se sont préoccupés de l'influence du *mouvement des atmosphères* sur la composition de l'air. Théodore de Saussure publiait alors ses observations *sur les variations du gaz acide carbonique dans l'air.* Cette publication souleva une discussion scientifique qui reste encore aujourd'hui pleine

d'intérêt; en la relisant, j'ai été vivement frappé de la critique si judicieuse et si vraie adressée par Gay-Lussac.

Je partage absolument l'opinion de cet illustre physicien sur *la diffusion uniforme de l'acide carbonique,* et, ne pouvant l'exprimer aussi bien et avec autant d'autorité que lui-même, je transcris ici les quelques lignes insérées, sous forme de Note, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (t. II, p. 200).

« ... Il est très raisonnable de dire que l'air est toujours en mouvement, soit dans le sens horizontal, soit dans le sens vertical, et que le même lieu est alternativement baigné, dans des espaces de temps peu considérables, par l'air des pôles et par celui des tropiques. Il faut que le vent soit bien faible pour qu'il ne parcoure que 6 lieues à l'heure, et néanmoins, dans cette supposition, il ne lui faudrait que quinze heures pour parcourir la distance qui sépare Paris de Genève et pas huit jours pour venir du pôle ou de l'équateur en France. Un mouvement aussi rapide de l'air et les courants continuels ascendants et descendants suffisent pour produire une diffusion uniforme de l'acide carbonique dans l'atmosphère, quoique les sources de ce gaz soient très variables sur la surface de la Terre, et nous ne pensons pas qu'on l'ait jamais conçue autrement. »

Cependant, je tiens encore à expliquer ma pensée *sur la diffusion uniforme de l'acide carbonique*. En reproduisant cette formule trouvée par Gay-Lussac, j'ai voulu, comme lui, indiquer l'état d'équilibre, pour ainsi dire permanent, dans lequel se trouvent les différents gaz qui constituent notre atmosphère. Est-ce à dire que je ne reconnais pas les causes de diminution ou d'augmentation du gaz carbonique et de l'oxygène? Mes expériences sont là pour démontrer que j'ai cherché à saisir l'importance de ces variations, pour l'acide carbonique, en recueillant l'air à analyser dans les conditions les plus différentes : soit au

centre des *foyers de réduction*, au milieu des récoltes en végétation, sous l'influence des rayons solaires; soit au centre des *foyers de production,* dans une grande ville, comme Paris, près d'usines et de maisons dont les cheminées émettent, jour et nuit, des torrents d'acide carbonique.

Le *minimum* absolu a été de 27,99 pour 100000, en volume, le 10 juillet 1873, pendant le jour, dans un champ d'orge avec luzerne, *foyer de réduction.*

Le *maximum* absolu, 35,16 a été obtenu le 27 janvier 1879, à Paris, *foyer de production,* dans son intensité.

Nous ferons remarquer que ces deux résultats numériques représentent des proportions *extrêmes.* En effet, les *minima* au-dessous de 28 sont exceptionnels et on peut considérer comme accidentels les *maxima* de 35; il est vrai que l'on retrouve ce dernier chiffre par les temps de brouillard : mais c'est encore un cas exceptionnel.

Les oscillations normales, dans la proportion de l'acide carbonique, se font généralement entre 28 et 30 pour 100000 d'air, en volume. Ces oscillations sont plus soudaines et plus nombreuses pendant la saison d'été. Mais les forces naturelles, agissant toujours avec une constante et admirable harmonie, tendent à équilibrer la proportion de l'acide carbonique dans l'atmosphère, en ramenant cette proportion vers la grande moyenne de 29,62, qui semble établie par nos recherches.

Enfin, comme conclusion pratique, j'ajouterai que, si l'on veut étudier les relations qui peuvent exister entre ces variations et les différents états de l'atmosphère, on devra employer des méthodes rigoureuses, permettant d'affirmer, tout au moins, l'exactitude des *cent-millièmes.*

De son côté, M. Franz Schulze, à Rostock, avait commencé, dès l'année 1863, des recherches sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air.

Il avait cru reconnaître qu'il existe une relation entre les oscillations de l'acide carbonique de l'air, les changements dans la direction des vents et les variations de temps en général. Mais ces premiers essais ne furent pas satisfaisants.

De 1868 à 1871, M. Schulze entreprit des observations journalières, sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air, à Rostock.

Voici les résultats moyens pour chacune de ces années :

	Acide carbonique dans 10000 volumes d'air.
	vol
1868, dernier trimestre.......	2,8943
1869, année entière..........	2,8668
1870, »	2,9052
1871, six premiers mois......	3,0126
Moyenne générale :	2,9197.

Un très court extrait, publié par M. Grandeau dans le *Journal d'Agriculture pratique* [1], avait suffi pour faire connaître ces résultats, qui devaient m'intéresser tout particulièrement. En effet, ils se sont trouvés pleinement confirmés, chaque jour, par mes observations personnelles, poursuivies dans une autre contrée, avec d'autres moyens.

Il m'importait donc beaucoup de pouvoir apprécier, dans son ensemble, le travail de M. Schulze et spécialement la méthode analytique qu'il avait adoptée. Je fis traduire son Mémoire.

Pour doser l'acide carbonique de l'air, M. Schulze a d'abord procédé, suivant les errements en usage, en faisant passer, au moyen d'un aspirateur, un certain volume d'air à travers des appareils d'absorption contenant de l'eau de

(1) Année 1873, t. II, p. 10.

baryte ; il opérait sur 25^{lit} d'air, titrait la solution barytique avant et après l'expérience, et déduisait l'acide carbonique absorbé, de la différence des deux titrages. Plus tard, à partir du 1er décembre 1869, il reconnut que le procédé de Pettenkofer, convenablement modifié, lui permettait d'arriver au même degré d'exactitude que précédemment, en opérant sur 4^{lit} d'air seulement.

Voici, d'après M. Schulze lui-même, la description de cette méthode.

« Le flacon, de la contenance de 4^{lit}, qui devait servir aux expériences, fut placé sur le balcon du laboratoire, situé sur l'une des grandes places de la ville. A l'aide d'un soufflet, on introduisit chaque fois de l'air, pendant un temps suffisamment long ; l'ouverture du flacon était fermée, à l'air libre, avec une lame de caoutchouc. On notait les indications fournies par le thermomètre et le baromètre. Le flacon était porté à la place où se trouvait la burette ; la lame de caoutchouc était percée avec la pointe d'écoulement de la burette à l'aide de laquelle on introduisait dans le flacon 10^{cc} de solution de baryte correspondant à peu près à 20^{mgr} d'acide oxalique. On nouait aussitôt une lame de caoutchouc intacte, sur celle qui avait été percée ; on secouait à plusieurs reprises. Enfin on ne titrait que le lendemain matin le contenu des deux flacons, qui avaient servi aux essais du matin et du soir.

» Pour faire ce titrage, on enlève la lame de caoutchouc supérieure, on fait pénétrer par l'ouverture de la lame inférieure la pointe d'un entonnoir effilé. A l'aide de cet entonnoir, on fait tomber dans le flacon deux à trois gouttes de teinture de curcuma, puis environ 25^{cc} d'eau bouillante. L'eau sert en partie à détacher la solution de baryte adhérente aux parois internes du flacon, en partie à augmenter le volume de cette solution, de manière que l'on puisse mieux observer la réaction du curcuma. Enfin, on titre volumétriquement la baryte non combinée en laissant

écouler de la burette, par l'ouverture du caoutchouc, la quantité convenable de solution d'acide oxalique. »

Relativement à l'approximation des résultats obtenus, M. Schulze pense doser $\frac{1}{30}$ de milligramme d'acide carbonique. « Si la solution d'acide oxalique contient, dit-il, 2^{gr} d'acide oxalique cristallisé par litre, soit 2^{mgr} par centimètre cube, et si une goutte, correspondant à $\frac{1}{24}$ de centimètre cube, suffit pour terminer la réaction (ce qui a lieu quand le liquide du flacon est décoloré), cela correspond à $\frac{1}{12}$ de milligramme d'acide oxalique ou $\frac{1}{34}$ de milligramme d'acide carbonique. »

On ne saurait apprécier l'exactitude de ce procédé sans l'avoir mis en pratique, et, malgré son extrême sensibilité, je dois dire que j'ai éprouvé, tout d'abord, un sentiment de très grande réserve, en voyant que M. Schulze avait fini par opérer sur un volume d'air réduit à 4^{lit} seulement. Toutefois la concordance des résultats révèle une remarquable habileté chez ce savant et laborieux observateur.

Comme moyenne d'une longue série d'expériences, M. Schulze a trouvé $2^{vol},9197$ d'acide carbonique dans 10 000 volumes d'air.

Ce chiffre est sensiblement inférieur à ceux qu'avaient donné, avant lui, un grand nombre d'observateurs, et notamment Th. de Saussure et M. Boussingault.

Les travaux de ces deux maîtres ont une telle autorité, que M. Schulze, ne voulant pas mettre en doute l'exactitude des résultats qu'ils avaient obtenus, se demanda s'il ne fallait pas attribuer les différences, en moins, qu'il constatait, à une imperfection de son procédé.

« C'est la faiblesse seule des résultats qui fait émettre, à M. Schulze, un doute sur l'exactitude du procédé, lorsqu'il compare ses résultats à ceux obtenus par des hommes aussi éminents que Th. de Saussure et Boussingault. »

Ainsi s'exprime M. Schulze.

Cherchant alors à expliquer, par des causes locales, te-

nant à la situation même de Rostock, le faible taux d'acide carbonique obtenu, M. Schulze se trouve amené à déclarer que l'eau de la mer, en absorbant constamment l'acide carbonique, tend à faire diminuer sa proportion dans l'air.

La question intéressait directement M. Schlœsing qui, le premier, a fait connaître le rôle que joue la *dissociation* du bicarbonate de chaux, contenu dans l'eau des mers, pour le maintien de l'acide carbonique atmosphérique, en quantité constante. J'ai donc cru devoir lui communiquer le Mémoire du savant allemand, en le priant de discuter ses conclusions, sur l'influence de l'eau de la mer.

Voici la note que M. Schlœsing a bien voulu rédiger et qu'avec son assentiment je publie en son entier.

NOTE DE M. SCHLŒSING.

« M. Schulze chercha d'abord à savoir si l'abondance des pluies pouvait entraîner une diminution dans la proportion de l'acide carbonique. L'expérience directe lui montra qu'il n'en était pas ainsi.

» En effet il n'a trouvé par litre d'eau de pluie qu'environ $1^{mgr},073$ d'acide carbonique, résultat qu'il était facile de prévoir en appliquant à ce cas particulier la loi générale de l'absorption des gaz par les liquides : si un litre d'eau dissout environ son volume d'acide carbonique sous la tension d'une atmosphère, il en dissoudra $0^{lit},0003$ sous une tension de $0^{atm},0003$, qui est celle de l'acide carbonique dans l'atmosphère. Ces $0^{lit},0003$ correspondent à peu près à $0^{mgr},6$; si M. Schulze en trouve un peu plus, l'excès doit être attribué au carbonate d'ammoniaque dissous par la pluie.

» Selon M. Schulze, la proximité de la mer serait une cause d'abaissement du taux de l'acide carbonique dans l'air ; la mer absorberait de l'acide carbonique ; l'air marin serait plus pauvre que l'air des continents.

» Quelques expériences lui ont paru de nature à fortifier cette hypothèse. Il a fait passer un courant d'hydrogène pur dans 500^{cc} d'eau de mer de la Baltique et a réussi à leur enlever de 3^{mgr} à 5^{mgr} d'acide carbonique. L'eau ainsi dépouillée reprenait la quantité d'acide carbonique perdue quand on l'agitait avec des volumes d'air renouvelés. Il semblait donc que l'eau de mer pût réellement dissoudre l'acide carbonique en plus grande proportion que l'eau pure. M. Schulze a encore extrait de l'acide carbonique de l'eau de mer, en la soumettant à l'ébullition; il en a recueilli ainsi de 11^{mgr} à 13^{mgr} par litre.

» D'ailleurs, « les essais faits jusqu'à ce jour n'ont pas » montré, dit-il, à quel principe l'eau de mer devait sa pro- » priété d'absorption. » Il s'est demandé si cette propriété n'était pas due à la présence des sels que l'eau de mer tient en dissolution, et a essayé, à ce point de vue, des dissolutions de chlorures de sodium, de calcium et de magnésium ; ces essais n'ont conduit à aucun résultat.

» M. Schulze a trouvé enfin qu'en évaporant un certain volume d'eau de mer et reprenant par un égal volume d'eau pure le résidu obtenu, on a une dissolution beaucoup moins propre à l'absorption de l'acide carbonique que le liquide primitif. Il pense « qu'une explication de ce fait pourrait être trouvée dans la combinaison des solutions de chlorure de magnésium avec les *carbonates de chaux et de magnésie* qui se trouvent en faible quantité dans l'eau de mer, et l'état amorphe de ces derniers se modifiant par l'ébullition. » Voilà la première et la seule fois que le mot de *carbonate* paraît dans le Mémoire de M. Schulze ; il aurait dû y tenir une place plus considérable. Les carbonates jouent, en effet, un rôle important dans les variations du taux d'acide carbonique de l'atmosphère et des mers.

» J'ai montré que lorsqu'on expose de l'eau, tenant en suspension un carbonate neutre terreux, à l'action d'une

atmosphère plus ou moins riche en acide carbonique, une certaine quantité de ce gaz est fixée par le carbonate pour former du bicarbonate qui est dissous. Une loi mathématique régit ce phénomène. A chaque taux d'acide carbonique de l'atmosphère considérée correspond une proportion déterminée de bicarbonate formé. L'équilibre étant établi, si ce taux croît ou décroît, la quantité de bicarbonate varie dans le même sens, jusqu'à ce que l'acide carbonique ait dans l'atmosphère une tension donnée; cette tension, qui a une valeur bien définie pour chaque température, est précisément la *tension* de *dissociation* du bicarbonate dont il s'agit pour cette même température. J'ai donné l'expression de la loi mathématique qui préside à ces décompositions et ces absorptions dans le cas du carbonate de chaux et dans celui du carbonate de baryte.

» Ces faits fournissent à la fois l'explication des anomalies présentées par les expériences de M. Schulze et une conception rationnelle des relations qui existent entre les taux de l'acide carbonique dans les mers et dans l'atmosphère.

» Il y a de l'acide carbonique dans l'air; donc les carbonates terreux de l'eau de mer ne sont pas neutres : ils comprennent des bicarbonates. Lorsque M. Schulze faisait passer de l'hydrogène dans de l'eau de mer, il mettait ces bicarbonates en présence d'une atmosphère dans laquelle la tension de l'acide carbonique était nulle. Ces bicarbonates se décomposaient partiellement et cédaient de l'acide carbonique. Cette décomposition est lente; c'est pourquoi, après avoir fait passer un grand volume d'hydrogène, il n'extrayait que de 3^{mgr} à 5^{mgr} d'acide carbonique par 500^{cc} d'eau de mer.

» Mais, ainsi qu'il l'avait remarqué, l'extraction de ce gaz était incomplète, et s'il avait prolongé l'expérience, il en aurait obtenu davantage. En agitant ensuite le liquide avec de l'air, il lui rendait l'acide carbonique dont il l'avait dépouillé et reconstituait les bicarbonates détruits.

» Lorsqu'il faisait bouillir de l'eau de mer, il décomposait les mêmes bicarbonates plus rapidement. C'est pourquoi il recueillait plus d'acide carbonique.

» Lorsqu'il reprenait par l'eau pure le résidu de l'évaporation de l'eau de mer et agitait le liquide avec de l'air, il y avait une quantité d'acide carbonique absorbée moindre que celle qui avait été d'abord abandonnée. C'est que l'ébullition avait précipité des carbonates, qui n'absorbaient que très lentement l'acide carbonique.

» En réalité, il y a dans l'eau de mer (du moins dans l'Océan; je n'ai pas examiné l'eau de la Baltique, qu'on sait être beaucoup moins salée) $98^{mg},5$ d'acide carbonique total par litre. Cet acide carbonique est engagé, pour la majeure partie, dans des bicarbonates. Une cause quelconque abaisse-t-elle le taux de ce gaz dans l'atmosphère, les bicarbonates en fournissent; dans le cas contraire, les carbonates neutres en absorbent.

» Ainsi, la mer n'est pas, comme le pensait M. Schulze, une cause constante d'absorption de l'acide carbonique aérien, mais tantôt elle en cède, tantôt elle en prend. Son voisinage n'est pas l'origine d'un abaissement du taux normal, d'un trouble dans l'atmosphère. Bien au contraire, par les échanges qui s'accomplissent entre elle et l'air, elle nous apparaît comme concourant à maintenir la constance de la proportion de l'acide carbonique aérien, et comme jouant le rôle d'un grand régulateur.

» Mais la condition essentielle que doit remplir tout régulateur agissant comme réservoir est de posséder un approvisionnement de l'élément à régler, fluide, calorique ou force vive, beaucoup plus considérable que les quantités de cet élément qui constituent les variations. A l'égard de l'acide carbonique, la mer satisfait certainement à cette condition.

» En admettant, en effet, qu'étendue sur toute la surface du globe en une couche uniforme la mer ait une

profondeur de 1000^m, et que l'atmosphère, dans toutes ses parties, renferme en volume $\frac{3}{10000}$ d'acide carbonique, on trouve que la quantité de ce gaz tenue en réserve par les eaux marines et pouvant s'en exhaler en vertu de la dissociation, est dix fois supérieure à celle qui existe dans l'air. Quoique ce calcul n'ait rien d'absolu, il autorise certainement à conclure que la mer est beaucoup plus riche que l'atmosphère en acide carbonique disponible et doit dès lors jouer le rôle de régulateur que je lui prête. »

Chacun aura lu, avec intérêt, la note de M. Schlœsing : tout en réfutant l'hypothèse présentée par M. Schulze, pour justifier ses résultats numériques, il expose de nouveau très nettement le système des échanges incessants qui s'accomplissent entre l'eau des mers et l'air atmosphérique.

Au moment de terminer ces longues recherches, je me trouve heureux de voir qu'elles ont pu déterminer un progrès dans l'étude d'une question qui intéresse l'histoire de l'atmosphère et des grands phénomènes qui s'y rattachent.

Déjà de nouvelles observations ont apporté un contingent de faits bien étudiés : j'espère que, suivant le désir exprimé si noblement par son illustre Secrétaire perpétuel, M. Dumas, l'Académie voudra protéger la mission d'un certain nombre d'observateurs placés sur des points divers et éloignés du globe, opérant simultanément par des procédés comparables, en vue d'obtenir *la solution du problème de philosophie naturelle que présente la détermination de la proportion de l'acide carbonique de l'atmosphère, dans le temps présent.*

Cette œuvre viendrait compléter la nôtre. Elle intéresse les progrès et la grandeur de la Science ; notre bonne volonté et tous nos vœux lui sont acquis.

RECHERCHES SUR LES PROPORTIONS D'ACIDE CARBONIQUE CONTENUES DANS L'AIR;

PAR MM. A. MÜNTZ ET E. AUBIN.

I.

L'étude de la composition de l'atmosphère est une de celles qui ont le plus attiré l'attention des savants. Un nombre considérable de travaux a été entrepris sur les proportions d'oxygène et d'azote que renferme l'air. Les plus importants, pour ne parler que de ceux dans lesquels le plus haut degré de précision a été atteint, sont ceux de MM. Dumas et Boussingault et de Regnault. Ces savants illustres ont montré, par des méthodes irréprochables, que les deux gaz qui constituent la grande masse de l'atmosphère ne subissaient, dans leurs proportions, que des variations extrêmement faibles, dues principalement à des influences locales. Ces données sont acquises à la science; il n'y a pas lieu, dans l'état actuel de nos connaissances, de soumettre à de nouvelles études un sujet si bien élucidé. L'étude de l'acide carbonique de l'air, qui a été l'objet d'un bien plus grand nombre de recherches, n'a pas abouti, jusqu'à présent, à des résultats aussi nets. Depuis que la présence de ce gaz, dans l'atmosphère, a été signalée et que le rôle immense qu'il accomplit dans la nature a été compris, des expérimentateurs nombreux ont, depuis le commencement du siècle jusqu'à nos jours, déterminé, par des procédés divers et dans des conditions variées, les proportions de l'acide carbonique de l'air.

Ces résultats si nombreux n'ont cependant pas encore permis de fixer, d'une manière définitive, la proportion de ce gaz et l'amplitude des variations que cette proportion peut subir.

Des observateurs de premier ordre, comme Th. de Saussure, Thenard, nous ont fourni des chiffres offrant une certaine concordance, qui ont été admis jusque dans ces dernières années, mais qui sont tellement supérieurs à ceux que donnent les observations récentes les plus dignes de confiance, qu'il est difficile d'admettre que ces différences tiennent à une modification, dans la constitution de l'atmosphère, produite depuis quatre-vingts ans. Il faut plutôt attribuer ces différences à l'imperfection des méthodes employées pour le dosage. Cela est d'autant plus probable que nous voyons encore actuellement, malgré le degré de perfection donné aux procédés d'analyse, des observateurs obtenir des résultats très divergents.

Nous n'avons pas l'intention de faire l'historique des travaux ayant trait à l'acide carbonique de l'air. Leur nombre est si grand, que leur examen nous conduirait trop loin. Mais il nous semble utile de passer en revue ceux de ces travaux qui sont devenus classiques et de discuter la valeur des méthodes employées.

Fourcroy et de Humboldt admettaient que l'air renfermait 1 à 2 pour 100 d'acide carbonique; l'ordre de grandeur des quantités n'a été déterminé que par de Saussure et Thenard.

Dans la première série de ses essais ([1]), de Saussure place dans un ballon de 14^{lit} une certaine quantité d'eau de baryte; lorsque, après un temps assez long, l'acide carbonique est absorbé, il recueille le précipité de carbonate de baryte qui sert à fixer la proportion d'acide carbonique; il trouve que la moyenne de l'hiver est de $4^{vol},79$ et celle de l'été de $7^{vol},18$ d'acide carbonique pour $10\,000^{vol}$ d'air; son minimum est de 4,25 ([2]).

Ces chiffres, si divergents, sont critiqués d'une manière

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. II, p. 199.
([2]) *Ibid.*, 2ᵉ série, t. III, p. 170.

très judicieuse par Gay-Lussac ([1]) qui, dès ce moment, n'admet pas que des différences pareilles soient possibles, étant donnée l'intensité des phénomènes qui sont une cause de production ou d'absorption de ce gaz.

Dans une nouvelle série d'expériences ([2]), de Saussure trouve un minimum de 3,7 et un maximum de 6,2; il constate, en outre, que cette quantité augmente la nuit; il en trouve plus sur la montagne que dans la plaine; ses chiffres sont généralement compris entre $\frac{4}{10000}$ et $\frac{6}{10000}$ et cette constance dans des résultats, d'ailleurs très nombreux, est faite pour inspirer la confiance. Ils sont cependant très éloignés de la vérité; la cause d'erreur la plus grande que nous signalions, dans les analyses de Saussure, c'est l'emploi de rondelles de cuir graissé pour la fermeture de ses ballons. Il est facile de mettre en évidence la production abondante de l'acide carbonique, par les graisses exposées au contact de l'air; les substances carbonées, en général, donnent lieu à une combustion analogue, surtout en présence des alcalis. Il est hors de doute que les chiffres si élevés que de Saussure a obtenus sont attribuables, en majeure partie, à la graisse de ses joints.

Le même reproche peut être adressé aux résultats de Thenard ([3]), moins élevés cependant (3,91 en moyenne). Le ballon employé par Thenard avait une armature métallique, fixée avec du mastic. Le grand volume d'air employé a dû atténuer les causes d'erreur.

Brunner ([4]), absorbant l'acide carbonique au moyen de chaux humectée, contenue dans un tube qu'on pesait avant et après le passage d'un grand volume d'air, arrive à des résultats peu différents de ceux de Saussure.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 204, note signée G. L.

([2]) *Ibid.*, 2e série, t. XXXVIII, p. 411, et t. XLIV, p. 5.

([3]) *Traité de Chimie.*

([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 305.

M. Léwy en opérant en divers points du globe [1] le dosage de l'oxygène et de l'azote à l'aide de la méthode de MM. Dumas et Boussingault, recherche, à la même occasion, les proportions d'acide carbonique.

Il se sert comme absorbant de pierre ponce, imprégnée d'une solution de potasse. L'emploi de la pierre ponce, imbibée de liquides, qui offrent ainsi une surface très grande aux gaz qui la traversent, a été conseillé par M. Boussingault et rend les plus grands services aux analystes.

Cependant les résultats obtenus par M. Léwy sont bien éloignés de ceux qui sont aujourd'hui généralement admis; les différences qu'il observe sont souvent énormes. Les chiffres qu'il donne pour l'air, pris sur les montagnes des Andes, sont tels qu'ils ne peuvent être attribués qu'à des causes locales, d'une grande intensité, ou à des accidents dans les appareils. Les résultats sont évidemment à rejeter; les faibles quantités d'air sur lesquelles il opérait ont dû provoquer ces erreurs.

M. Boussingault a entrepris [2], sur le même sujet, une importante série de recherches. Il a employé la méthode de la pierre ponce potassée.

Ses dosages, faits à Paris, ont donné des chiffres variant entre 2,5 et 6,7.

La moyenne trouvée pour le jour a été de 4,0.

Celle trouvée pour la nuit a été de 4,3.

Le fait d'une augmentation de l'acide carbonique, pendant la nuit, annoncée par de Saussure, reçoit donc une confirmation des recherches de M. Boussingault, ainsi que des travaux plus récents, et peut être regardé comme acquis.

Les observations simultanées, établies [3] par MM. Boussingault et Léwy, à Paris et à Andilly, donnent des chiffres

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 425, et t. XXXIV, p. 5.

(2) *Ibid.*, 3e série, t. X, p. 456.

(3) *Ibid.*, p. 470.

compris entre 2,8 et 3,2. Ces derniers chiffres sont très voisins de ceux que l'on peut, à l'heure qu'il est, regarder comme exacts. En suivant l'énumération que nous venons de faire des procédés et des résultats correspondants, on remarque que le taux d'acide carbonique s'abaisse, à mesure que les procédés sont devenus plus parfaits.

Nous ne citons que pour mémoire le travail de Bineau ([1]) qui observe des variations subites considérables et les recherches de M. F. Leblanc sur les atmosphères confinées.

M. G. Tissandier ([2]), employant un procédé imaginé par M. Hervé Mangon, et dont le principe est le même que celui de la méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés, a fait plusieurs dosages d'acide carbonique, dans des ascensions en ballon.

Il en a trouvé 2,4 à 800^m d'altitude et 3,00 à 1000^m.

M. F. Schulze et d'autres observateurs allemands trouvent les résultats de de Saussure et M. Boussingault trop élevés, et constatent que les variations dans le taux de l'acide carbonique sont très faibles. M. Farsky obtient en Autriche une moyenne de 3,43. MM. Fittbogen et Haesselbart ([3]), M. Henneberg dans diverses localités de l'Allemagne, des moyennes de 3,2 à 3,4; M. V. Pettenkofer, dans le désert lybique ([4]), des chiffres variant entre 4,4 et 4,9. Enfin, M. Cleasson ([5]) annonce une moyenne de 2,79 avec un maximum de 3,27 et un minimum de 2,37.

Malgré le grand nombre des travaux que nous avons cités et d'autres, que nous avons passés sous silence, le sujet n'était point épuisé, puisque de nouvelles observations ont paru nécessaires.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 328.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 976.

([3]) *Landwirtsch. Versuchsstat*, 1876.

([4]) *Zeitschrift für Biologie*, 1875.

([5]) *Berichte der Deutsch. Chem. Geselsch.*; 1876.

A l'observatoire de Montsouris, on a institué une série de dosages d'acide carbonique. Les résultats, publiés mensuellement dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, montrent des variations très grandes dans la proportion de l'acide carbonique.

Il a même semblé ressortir, de ces chiffres, que ces variations avaient une coïncidence avec la direction des courants atmosphériques.

Ce dernier point de vue, très original, offrait un côté séduisant. Sa confirmation eût eu des conséquences importantes sur l'étude des grands mouvements de l'atmosphère.

Enfin, M. Reiset a dosé l'acide carbonique dans l'air de Paris et dans celui des environs de Dieppe, sur le bord de la mer, en absorbant ce gaz par de l'eau de baryte, qu'on titrait alcalimétriquement avant et après le dosage. Ses résultats obtenus, en donnant une grande précision à sa méthode, montrent que les anciens chiffres, encore adoptés dans ces derniers temps, sont beaucoup trop élevés et que les variations ne se produisent qu'entre des limites très restreintes. M. Reiset constate, en effet, que l'air atmosphérique contient en moyenne 2,94 d'acide carbonique pour 10000 d'air, avec des variations peu considérables; son maximum ne dépasse pas 3,41 ; encore ce dernier chiffre est-il tout à fait exceptionnel. Les variations notables constatées à l'Observatoire de Montsouris lui paraissent dues à des erreurs d'expérimentation. M. Reiset ne croit pas que l'altitude puisse avoir une influence considérable et critique les observations faites sur ce sujet par M. Truchot ([1]).

Ainsi, pour résumer les travaux contradictoires des savants qui ont étudié la constitution de l'atmosphère, au point de vue de sa teneur en acide carbonique, plusieurs questions, et des plus importantes, étaient discutées à l'époque où nous avons commencé nos recherches :

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1457.

1° Y a-t-il lieu d'adopter les chiffres, donnés par les anciens observateurs, indiquant des proportions variant entre $\frac{4}{10000}$ et $\frac{6}{10000}$ d'acide carbonique dans l'air, ou ceux des expérimentateurs récents, qui regardent ces chiffres comme beaucoup trop élevés?

2° La teneur de l'air, en acide carbonique, varie-t-elle entre des limites très écartées, ou se maintient-elle sensiblement constante?

3° Y a-t-il ou non une différence considérable dans l'air des diverses couches atmosphériques?

Nos expériences ont été instituées pour répondre à ces trois points, et nous avons cherché à leur donner un degré de certitude aussi grand que possible. Notre méthode est basée sur l'absorption de l'acide carbonique par la ponce potassée; ce gaz, ainsi fixé, est de nouveau dégagé et mesuré en volume. M. Hervé Mangon et M. Tissandier avaient déjà recommandé l'emploi de cette méthode. La mesure des gaz par le volume permet, en effet, un degré de précision très grand.

Nous devons dire pourquoi nous avons renoncé à la méthode qui consiste à déterminer l'acide carbonique par pesée, après l'avoir fixé sur la ponce potassée. Nous regardons cette méthode comme inexacte et donnant des résultats trop élevés; on constate facilement, en effet, que ces tubes augmentent de poids, alors même que l'on y fait passer de l'air exempt d'acide carbonique. Il y a une absorption manifeste d'oxygène, que nous ne cherchons pas à expliquer.

Pour mettre en évidence cette fixation, nous avons extrait l'air contenu dans des tubes à ponce potassée, scellés aux deux bouts, et conservés depuis un certain temps. Cet air avait la composition suivante :

	Tube n° 1.	Tube n° 2.	Tube n° 3.
Oxygène......	12,3	9,77	15,0
Azote........	87,7	90,23	85,0
	100,0	100,00	100,0

Les tubes ayant été, à l'origine, remplis d'air normal, il est donc hors de doute que de l'oxygène a été absorbé; par la méthode en poids cet oxygène est compté comme acide carbonique.

On a voulu aussi savoir si la ponce ne pouvait pas agir sur les gaz, en tant que corps poreux, et les condenser à la manière du charbon.

Dans ce but, on a fait passer un courant d'air dans un tube à ponce potassée et on a extrait ensuite, par le vide et à chaud, l'air qui s'y trouvait renfermé; cet air était mesuré et remplacé, dans le tube vide d'air, par de l'eau. On a trouvé que l'air extrait et l'eau rentrée avaient sensiblement le même volume. Exemples :

	Tube n° 1.	Tube n° 2.
Air extrait..............	126^{cc}	111^{cc}
Eau rentrée.............	127^{cc}	112^{cc}

Il n'y a donc pas eu de condensation d'air due à la porosité, et l'augmentation de poids constatée dans les tubes à ponce potassée, traversés par de l'air exempt d'acide carbonique, ne peut être due qu'à la fixation de l'oxygène.

II.

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE ADOPTÉE POUR LE DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'AIR.

Nous avons pensé qu'il y avait intérêt à chercher un procédé permettant d'effectuer des prises d'air loin du laboratoire et de conserver ces prises, jusqu'au moment où l'analyse en est possible. Ce procédé peut se comparer, à certains égards, à celui que Regnault a employé pour effectuer ses prises. Mais il offre plus de difficultés, en ce sens qu'il faut procéder, sur place, à la mesure de l'air employé, l'acide carbonique contenu dans cet air étant seul emporté au laboratoire, pour être extrait et déterminé en volume.

L'absorbant qui nous a donné les meilleurs résultats est une solution concentrée de potasse, débarrassée d'acide carbonique. Une pareille solution absorbe l'acide carbonique avec une énergie très grande, surtout lorsque, imbibant la ponce, elle se présente sous une surface multipliée.

Nos premiers essais ont été faits à l'aide de tubes bouchés par un bout X (*Pl. II, fig.* 1), de 1^{m} de long, portant à l'autre bout un bouchon de caoutchouc, muni de deux tubes, dont l'un plonge jusqu'au fond et amène l'air, qui traverse la ponce potassée garnissant le tube, et qui se dépouille ainsi de son acide carbonique. Des obturateurs en caoutchouc fermaient, après la prise, les deux tubes à l'arrivée et au départ de l'air. Ces tubes nous ont donné des résultats satisfaisants, chaque fois que l'extraction de l'acide carbonique suivait de près la prise d'échantillon. Mais nous avons remarqué qu'au bout de quelque temps il se produisait aux dépens du caoutchouc, et malgré les précautions prises pour empêcher tout contact de la potasse avec les bouchons, une certaine quantité d'acide carbonique qui, venant s'ajouter à celui de la prise, enlevait toute précision à ces dosages.

Cette observation nous a fait rejeter toute la série obtenue à l'aide de ce procédé.

Nous nous sommes arrêtés à un système nous mettant complètement à l'abri de la cause d'erreur que nous venons de signaler. Il consiste en un tube de verre de 90^{cm} de longueur et de 20^{mm} de diamètre, préalablement lavé à l'acide sulfurique, étiré et scellé aux deux bouts et contenant la ponce potassée. Ces tubes sont ouverts au moment de la prise et scellés immédiatement après avoir été traversés par une quantité d'air mesurée. Aucune cause ne pouvant modifier la proportion d'acide carbonique fixé, on peut les conserver, pendant un temps indéterminé, avant d'effectuer le dosage. La ponce employée a une grosseur uniforme, intermédiaire entre celle d'une lentille

et d'un pois ; elle a été, au préalable, calcinée avec de l'acide sulfurique, puis lavée à l'eau et de nouveau calcinée avec l'acide. On l'introduit, chaude encore, dans le tube préalablement étiré à l'un des bouts et, ce remplissage effectué, on étire l'autre bout de manière à permettre l'introduction de la potasse.

Remplissage des tubes. — La solution de potasse, préparée en faisant dissoudre 10^{kg} de potasse à la chaux dans 14^{kg} d'eau, auxquels on ajoute 2^{kg} de baryte hydratée, est décantée, après précipitation du sulfate et du carbonate de baryte, dans un grand flacon K, *Pl. II, fig.* 1, dans lequel on a déjà introduit 200^{gr} de cristaux de baryte hydratée pour maintenir un excès de cette base.

Le flacon K est fermé par un bouchon de caoutchouc, traversé par deux tubes, l'un destiné à amener de l'air pur, après son passage dans un tube X, rempli de ponce potassée ; l'autre plongeant presque jusqu'au dépôt des cristaux de baryte, recourbé à angle droit à sa partie supérieure, et relié, par un caoutchouc muni d'une pince *b*, à une éprouvette graduée M de 100^{cc}. Cette éprouvette est fermée par un bouchon, traversé par trois tubes, dont l'un sert à l'arrivée de l'air pur, le second, relié au flacon K, amène la potasse dans le mesureur, et le troisième, plongeant au fond de l'éprouvette, forme siphon avec un tube en argent recourbé et terminé par une partie effilée. Cette éprouvette sert à mesurer le volume de la solution potassique, nécessaire à l'imbibition de la ponce renfermée dans chaque tube, et cette opération se fait ainsi complètement à l'abri de l'acide carbonique de l'air. La partie effilée du tube en argent traverse un tube à T, portant à ses deux extrémités un tube en caoutchouc, le fixant en haut sur le tube en argent, et en bas recevant la partie étirée du tube à ponce. La branche latérale *e* du tube à T communique, par le tube *d* en caoutchouc, avec une machine pneumatique, dont l'aspiration

permet de faire passer automatiquement la solution de potasse dans l'éprouvette M, où elle est mesurée, puis, de là, dans le tube à ponce.

L'appareil étant disposé comme l'indique la *fig.* 1, et la solution potassique étant parfaitement limpide, pour remplir une série de tubes à ponce, on engage la partie effilée et ouverte de l'un d'eux dans le caoutchouc *f*. La pince *a* étant ouverte, et les pinces *b* et *c* fermées, on pompe l'air du mesureur et du tube, puis on ferme la pince *a* et l'on place une pince mobile en *d*; alors, en desserrant la pince *b*, la potasse du flacon K s'écoule, par le siphon *ghi*, dans le mesureur M, et, en réglant la vitesse par la pince *b*, on introduit le volume voulu de la solution potassique. Pour faire passer la solution mesurée de l'éprouvette M dans le tube T, la pince *b* étant fermée, on desserre légèrement la pince C; l'air pur rentre lentement dans le mesureur, chasse la potasse dans le tube T, dont la ponce se trouve ainsi imbibée, et le remplit à la pression normale. Le tube est détaché du caoutchouc *f*, fermé rapidement par un obturateur et scellé immédiatement à la lampe d'émailleur.

La rentrée d'air dans le mesureur par le tube en argent n'est pas à craindre; ce tube étant capillaire, une goutte de potasse suffit à le boucher complètement; mais il faut avoir soin d'essuyer son extrémité avec du papier à filtrer avant de l'introduire dans la partie effilée d'un nouveau tube.

L'opération complète demande deux à trois minutes, et l'on peut remplir et sceller à la lampe une centaine de tubes dans l'espace de cinq à six heures.

Avant de commencer le remplissage, il est bon de faire circuler dans l'appareil un certain volume de solution potassique, que l'on reçoit dans un tube vide substitué au tube T, et qu'on rejette; on enlève de cette manière les traces de carbonates alcalins, qui peuvent adhérer aux parois de l'éprouvette M et des tubes qui s'y trouvent ajustés.

La ponce des tubes, qui ont une longueur de 85^{cm} à 90^{cm} et un diamètre de 20^{mm}, se trouve suffisamment humectée avec 50^{cc} de la solution potassique. Cette dissolution n'est cependant pas absolument exempte d'acide carbonique; en effet, le carbonate de baryte est soluble en petite proportion. Il y a donc à faire une correction, faible, il est vrai, pour l'acide carbonique préexistant. Comme le remplissage des tubes se fait par séries, cette correction est la même pour tous les tubes, chacun ayant reçu un volume identique de solution potassique. Pour la déterminer, on prend trois tubes dans la série, un au commencement du remplissage, un au milieu et un à la fin, et on détermine dans chacun l'acide carbonique qu'il contient. On ne trouve pas dans ces tubes des différences dépassant $0^{cc},2$ d'acide carbonique. Lorsque la potasse a été préparée avec le soin nécessaire, la correction ne dépasse pas 1^{cc} à $1^{cc},2$.

Procédé de dosage de l'acide carbonique. — Pour opérer un dosage, on casse les deux pointes du tube et on y fait passer, à raison d'environ 3^{lit} par minute, un volume d'air mesuré par un gazomètre de près de 300^{lit} de capacité. Il est utile de faire entrer l'air du côté opposé à celui qui a servi à l'introduction de la potasse. On note la température, la pression et l'état de l'atmosphère, et l'on scelle le tube immédiatement après la prise.

Pour extraire l'acide carbonique absorbé et recueillir ce gaz dans une cloche graduée, on place le tube à ponce dans un manchon en verre C (*Pl. II, fig.* 2), où il est maintenu, à chaque extrémité, par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, l'un traversé par les bouts du tube à ponce, l'autre laissant passer, à la partie supérieure, un courant de vapeur fourni par le ballon G.

Le tube A est mis en communication, par son extrémité *d*, avec un ballon B de 300^{cc}, surmonté d'un réfrigérant ascendant de 80^{cm} de longueur environ et de 1^{cm} de diamètre et, par son extrémité *e*, avec une pissette d'acide

sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau. La partie supérieure du réfrigérant est reliée à une trompe à mercure, par un caoutchouc muni d'une pince p. Après avoir ligaturé les raccords en caoutchouc, et interrompu la communication entre la pissette S et le tube A, on brise, sous le caoutchouc, les pointes de ce tube, et l'on fait le vide en quelques instants dans l'appareil, en pompant l'air par la branche latérale l de la trompe à mercure [1], au moyen de la machine pneumatique. Pendant ce temps, on fait marcher la trompe, et l'on envoie dans le manchon C un courant de vapeur destiné à chauffer le tube A et à produire une certaine quantité de vapeur d'eau, qui entraîne avec elle l'air emprisonné dans la ponce potassée.

Lorsque le vide existe dans l'appareil, ce qui est indiqué par le bruit sec du mercure dans la trompe, on interrompt la communication entre la trompe et la machine pneumatique, en fermant la pince s; on cesse de chauffer le tube A, et l'on place une cloche graduée, lavée à l'acide et remplie de mercure, sur l'extrémité recourbée du tube de la trompe. Alors on desserre la pince a; l'acide sulfurique de la pissette S remplit rapidement le tube A et vient se déverser dans le bouilleur B, entraînée par la plus grande partie de l'acide carbonique mis en liberté. On replace la pince a, et la trompe, n'ayant pas cessé de fonctionner, fait passer l'acide carbonique dans la cloche E; le liquide du tube A se vaporise rapidement, et les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et refluent dans le ballon B. Dans cette opération, l'acide sulfurique n'a pas pu pénétrer complètement les grains de ponce, arrêté par des traces d'acide carbonique remplissant les espaces capillaires; aussi est-il nécessaire d'extraire complètement le gaz en faisant le vide dans l'appareil. Alors, en plaçant une pince en b et desserrant la pince a, on remplit de

(1) Il faut avoir soin de se servir de mercure préalablement lavé à l'acide sulfurique; les cloches elles-mêmes ont été lavées par cet acide.

nouveau le tube A avec l'acide sulfurique dilué et, resserrant la pince *a*, on laisse digérer la ponce dans le liquide acide pendant une heure environ. Après cette digestion, on retire la pince *b* et l'on interrompt la communication entre le réfrigérant et la trompe à mercure; puis, en envoyant de la vapeur dans le manchon C, on chasse tout le liquide du tube A, dont les vapeurs viennent se condenser dans le réfrigérant et refluer dans le ballon B; l'on met ainsi la ponce à nu et l'on dégage les dernières traces d'acide carbonique que la première opération n'avait pas mises en liberté. Il suffit alors de desserrer la pince *p* et de faire marcher la trompe pour obtenir en quelques minutes le vide parfait dans l'appareil et recevoir dans la cloche E tout l'acide carbonique.

Il est utile d'attendre quelques heures pour retirer les dernières traces d'acide carbonique.

En prenant toutes ces précautions, le gaz n'entraîne jamais des quantités appréciables d'eau, qui nuiraient à la précision du dosage.

On lit le volume du gaz extrait avant et après l'introduction d'une solution concentrée de potasse, en faisant les corrections de température et de pression. La différence représente le volume d'acide carbonique dosé.

Cette opération qui, à la description, paraît assez compliquée, ne présente aucune difficulté dans l'application, le rôle de l'opérateur ne consistant qu'à déplacer quelques pinces et à chauffer le bouilleur en temps opportun.

Remarque. — Quand on introduit le tube à ponce dans le manchon C, il est bon de placer l'extrémité par laquelle l'air est entré pendant la prise, du côté de la pissette à acide sulfurique. L'opération se fait ainsi d'une manière plus régulière.

Pour déterminer la longueur qu'il convient de donner aux tubes à ponce potassée pour obtenir, avec une certaine vitesse, l'absorption complète de l'acide carbonique, on a fait l'expérience suivante: on a mis bout à bout trois tubes,

dont le premier avait 50^{cm} de longueur, et les deux autres chacun 25^{cm}. On y a fait passer 200^{lit} d'air avec une vitesse de plus de 3^{lit} par minute, en se plaçant dans les conditions d'un dosage ordinaire. On a dosé l'acide carbonique dans chacun de ces tubes. Dans le second, on en a retrouvé $1^{cc},67$ et dans le troisième $0^{cc},2$. L'acide carbonique est donc presque entièrement absorbé dans la partie antérieure des tubes, et une longueur de 75^{cm} est suffisante pour le retenir intégralement. Dans nos dosages, les tubes ont eu toujours de $0^{m},90$ à 1^{m} de longueur.

Contrôle de la méthode. — Pour vérifier la sûreté et la précision de cette méthode, on a monté l'appareil indiqué par la *fig.* 1 de la *Pl. III.*

Deux tubes X et Y, à ponce potassée, permettaient de fournir de l'air exempt d'acide carbonique, se rendant dans un ballon G, fermé par un bouchon traversé par deux tubes, l'un amenant l'air pur, l'autre capillaire et relié à une burette graduée, contenant une solution titrée de carbonate de soude; une tubulure latérale, soudée sur le col du ballon, reliait celui-ci à un réfrigérant ascendant, dont l'extrémité supérieure communiquait, par un tube, avec deux tubes à ponce potassée A et B, destinés à fixer l'acide carbonique introduit en G et dilué dans l'air pur aspiré par le gazomètre V, d'une capacité de 200^{lit}.

Ce gazomètre porte un tube de Mariotte, qui règle l'écoulement de l'eau, et sa partie inférieure est munie d'un tube recourbé M, permettant de lire la pression de l'air contenu dans le gazomètre.

Avant de boucher le ballon G, on y a introduit 200^{cc} d'acide sulfurique pur, étendu de son volume d'eau distillée.

Avec ce dispositif, on a pu diluer une quantité rigoureusement déterminée d'acide carbonique dans un volume d'air connu, en introduisant graduellement la solution de carbonate de soude titré qui, décomposée par l'acide sulfurique bouillant, se diffusait uniformément dans le courant d'air pur traversant le ballon.

On s'est du reste placé, autant que possible, dans les conditions d'un dosage ordinaire, en constituant un air contenant une quantité d'acide carbonique voisine de celle de l'air normal.

On a introduit graduellement, dans le ballon G, 95^{cc} de la liqueur titrée de carbonate de soude, contenant $60^{cc},39$ d'acide carbonique calculé à 0° et 760^{mm}; ce volume de gaz a été dilué dans 200^{lit} d'air, privé d'acide carbonique. On constituait ainsi un air artificiel contenant environ $\frac{3}{10000}$ de ce gaz. On a retrouvé, par le dosage, $59^{cc},5$ d'acide carbonique dans le premier tube. La perte est de $0^{cc},89$; elle est attribuable aux erreurs de prise et de dosage réunies. Cette différence très faible montre que la méthode est exacte. Dans le deuxième tube on n'a pas retrouvé d'acide carbonique.

La vérification, faite à l'origine de nos essais, eût donné des résultats encore plus rapprochés si, comme on l'a fait depuis, on avait pris des précautions spéciales pour extraire du tube les dernières traces d'acide carbonique.

On a donc, dans cet air artificiel, dosé 2,98, au lieu de 3,03 qui existaient réellement.

Cet air avait passé à raison de $2^{lit},150$ par minute. Il y avait intérêt à savoir quelle était la limite de vitesse, pour que l'absorption fût complète, car, dans certains cas, il pouvait être utile de faire les prises plus rapidement. Dans ce but, on a fait deux expériences comparatives, le 28 janvier 1881, par un temps couvert, la hauteur barométrique étant de 740^{mm} et la température de $11^{\circ},5$.

Les deux tubes ont reçu le même volume d'air, soit $193^{lit},8$ à 0° et 760^{mm}; mais l'air passait dans le premier tube à raison de $1^{lit},82$ par minute, et dans le deuxième à raison de $4^{lit},22$ par minute.

Le tube n° 1 contenait :

Acide carbonique, $63^{cc},70$, soit, pour 10000 d'air, 3,28.

Le tube n° 2 contenait :

Acide carbonique, $63^{cc},43$, soit, pour 10000 d'air, 3,27.

Ainsi l'air, passant dans les tubes à raison de plus de 4^{lit} par minute, se dépouille complètement de l'acide carbonique qu'il renferme.

Dans le désir d'augmenter encore la vitesse du passage de l'air, on a fait une autre expérience semblable, le 2 février 1881, par un temps calme, la température étant de 10° et la hauteur barométrique de 758^{mm}.

Chaque tube a reçu $200^{lit},0$ d'air à 0° et 760^{mm}.

L'air passait dans le tube n° 1 à raison de $2^{lit},64$ par minute.

L'air passait dans le tube n° 2 à raison de $5^{lit},70$ par minute.

Le tube n° 1 contenait :

Acide carbonique, $66^{cc},0$, soit, pour 10000 d'air, 3,30.

Le tube n° 2 contenait :

Acide carbonique $64^{cc},5$, soit, pour 10000 d'air, 3,22.

On a donc pu atteindre une vitesse de près de 6^{lit} sans perdre des quantités sensibles d'acide carbonique.

Mais en général, dans nos dosages, par précaution, on n'a pas dépassé la vitesse de 3^{lit}, qui permet de faire une prise de près de 300^{lit} en une heure et demie.

Enfin, un contrôle qui nous a semblé utile était de voir si la quantité d'acide carbonique trouvée était rigoureusement proportionnelle à la quantité d'air employé : l'expérience a été faite le 16 janvier 1881, par un temps de neige ; la température de l'air mesuré était de 10° ; la hauteur barométrique de $757^{mm},5$.

Le tube n° 1 a reçu $397^{lit},2$ d'air à 0° et 760^{mm}, soit deux prises.

Le tube n° 2 a reçu $198^{lit},6$ d'air à 0° et 760^{mm}, soit une prise.

La prise n° 2 était intercalée entre les deux prises du tube n° 1.

Le tube n° 1 a donné :

Acide carbonique, 147cc,0, soit, pour 10000 d'air, 3,70.

Le tube n° 2 a donné :

Acide carbonique, 72cc,3, soit, pour 10000 d'air, 3,64.

Tous les chiffres obtenus pendant ces expériences de contrôle se rapportent à l'air de Paris, pris au Conservatoire des Arts et Métiers, dans la rue Saint-Martin. Ils nous permettent de dire que la méthode est précise, les erreurs n'atteignant que quelques unités de la seconde décimale. Nous croyons cette précision assez grande pour que ce procédé pût être employé, à des intervalles de temps considérables, à l'étude des changements lents qui se produisent dans la teneur de l'air en acide carbonique. C'est pour cette raison que nous avons insisté sur la construction de nos appareils et la marche des opérations.

III.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LES COUCHES INFÉRIEURES DE L'ATMOSPHÈRE.

En appliquant cette méthode au dosage de l'acide carbonique de l'air, nous avons obtenu une série de résultats que nous résumons plus loin.

Nous avons, pour nos études sur l'air des couches inférieures, établi deux stations, l'une à Paris, au Conservatoire des Arts et Métiers, à 6m au-dessus du sol, en face du square, et dans un endroit placé à l'abri de l'influence directe des cheminées voisines, l'autre à proximité de la ferme de l'Institut agronomique, dans la plaine découverte qui s'étend vers le plateau de Gravelle. Dans cette dernière station, éloignée de tout foyer intense de production d'acide carbonique, la prise d'air se fait à 4m au-dessus du sol; on est donc là dans les conditions de l'atmosphère normale des campagnes cultivées.

Les résultats sont contenus dans le tableau suivant :

TABLEAU N° 1. — *Plaine de Vincennes.*

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0° et 760mm	AC. CARBONIQUE pour 20000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	o		lit	
3 mai.......	3^h0^m S. à 4^h10^m S.	757,0	10,0	Temps couvert, air froid, vent assez violent N.-O.	274,3	2,92
6 »	12^h4^m S. à 1^h32^m S.	769,5	35,0	Ciel nuageux, air chaud et agité, soleil, passage de troupes pendant 5′, vent N.	214,4	3,16
9 »	2^h30^m S. à 4^h10^m S.	769,5	13,0	Ciel clair, quelques nuages, vent assez violent N.-N.-E.	271,0	2,72
12 »	8^h45^m S. à 10^h13^m S.	765,0	8,0	Ciel pur, vent faible N.	277,4	2,99
13 »	12^h17^m S. à 1^h42^m S.	764,0	31,0	Ciel pur, soleil, air agité, vent N.-E.	247,1	2,84
18 »	3^h0^m S. à 4^h50^m S.	755,0	17,5	Ciel couvert, air vif, vent O.-S.-O.	260,8	2,70
19 »	11^h20^m M. à 12^h45^m S.	755,0	27,0	Soleil, temps couvert à midi, vent fort S.-O.	253,6	2,73
19 »	8^h23^m S. à 9^h30^m S.	756,0	15,0	Ciel couvert, petite pluie, vent faible S.-O.	264,6	2,85
27 »	2^h10^m S. à 4^h5^m S.	756,0	20,0	Ciel couvert, pluie imminente, vent très fort, O.	259,9	2,73
1er juin......	2^h5^m S. à 3^h45^m S.	761,0	24,6	Ciel pur, vent assez fort N.-E.	257,9	2,74
3 »	12^h56^m S. à 2^h12^m S.	759,0	23,0	Ciel nuageux, air très agité, soleil, vent N.	261,2	2,83
7 »	3^h25^m S. à 5^h35^m S.	748,5	13,0	Ciel nuageux, soleil, vent assez fort N.-O.	265,0	3,02
11 »	2^h0^m S. à 3^h25^m S.	759,5	17,5	Ciel légèrement couvert, vent faible S.-E.	260,3	2,72
13 »	3^h25^m S. à 5^h5^m S.	760,0	17,8	Ciel très couvert, temps orageux, vent faible O.	265,0	2,77
[illegible]	[illegible]	757,0	23,8	Ciel nuageux avec éclaircies, passage de troupes vers la		

		mm	°		lit	
28 juin......	2^{h}0^m S. à 3^{h}45^m S.	760,0	20,8	Ciel couvert, temps orageux, vent variable N.-O.	263,1	2,79
1er juillet....	4^{h}0^m S. à 5^{h}28^m S.	759,0	27,8	Ciel clair, sans nuage, vent faible E.	252,3	2,87
8 » ...	12^{h}48^m S. à 2^{h}35^m S.	759,0	24,0	Ciel couvert, pas de vent.	258,7	2,72
19 » ...	8^{h}50^m S. à 10^{h}20^m S.	757,0	34,6	Ciel pur, vent soufflant par intermittence S.	240,1	2,95
21 » ...	4^{h}49^m S. à 6^{h}16^m S.	758,0	21,0	Ciel nuageux, air agité, soleil par instants, vent assez		
				fort N.-E.	259,7	2,77
22 » ...	9^{h}0^m M. à 10^{h}35^m M.	760,5	22,2	Ciel très clair, vent très variable, faible, N.-E., 15'.		
23 » ...	2^{h}10^m S. à 4^{h}5^m S.	761,5	26,0	Ciel nuageux, temps orageux, vent assez vif S.-O.	260,2	2,82
28 » ...	2^{h}10^m S. à 4^{h}5^m S.	766,0	17,6	Ciel pur, vent à peu près nul S.	254,1	2,78
22 août......	1^{h}40^m S. à 3^{h}15^m S.	757,0	20,0	Ciel tout à fait couvert, s'éclaircit à la fin, vent faible S.-O.	264,9	3,17
23 »	2^{h}14^m S. à 4^{h}45^m S.	751,0	20,5	Ciel très couvert, vent orageux, tonnerre au loin, vent	260,0	2,74
				variable O.-S.-N.-O.		
26 »	12^{h}0^m S. à 1^{h}40^m S.	751,0	24,0	Ciel couvert, temps orageux, vent très violent S.-O.	257,5	2,75
6 octobre...	3^{h}15^m S. à 4^{h}52^m S.	765,0	11,2	Ciel couvert, vent N.-O.	261,9	2,72
7 » ...	3^{h}10^m S. à 4^{h}50^m S.	768,0	12,0	Ciel couvert, vent N.-E.	277,3	2,81
11 » ...	10^{h}27^m M. à 12^{h}1^m S.	762,0	13,2	Ciel nuageux, soleil de temps en temps, vent assez	278,7	2,79
				fort O.	273,8	2,99
12 » ..	2^{h}55^m S. à 4^{h}40^m S.	758,5	13,0	Pluie fine assez dense, raffales, vent variable O.	272,7	3,10
13 » ...	2^{h}25^m S. à 4^{h}10^m S.	758,0	14,0	Ciel nuageux avec éclaircies, vent assez fort O.	269,6	2,92
20 » ..	1^{h}55^m S. à 3^{h}15^m S.	748,0	7,6	Ciel très couvert, pluie fine très peu abondante.	275,3	2,85
21 » ...	2^{h}10^m S. à 3^{h}26^m S.	749,0	12,0	Ciel très couvert, vent faible S.-E.	269,4	2,75
22 » ...	2^{h}30^m S. à 4^{h}15^m S.	743,0	10,4	Pluie continue, abondante vers la fin, ciel couvert, vent		
				faible E.	270,2	2,83
27 » ...	2^{h}30^m S. à 3^{h}50^m S.	759,0	6,0	Ciel couvert, vent faible N.-N.-E.	279,7	2,71

TABLEAU N° 2. — *Cour de la ferme de l'Institut agronomique.*

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0, et 760mm.	AC. CARBONIQUE pour 90000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	°		lit	
20 février....	12h38m S. à 2h4m S.	762,0	16,0	Temps couvert, léger brouillard.	269,78	3,29
25 » ...	4h37m S. à 5h31m S.	757,0	13,2	Temps couvert, vent léger.	268,76	2,98
4 mars......	4h11m S. à 5h33m S.	748,0	15,4	Temps couvert, vent violent.	264,98	3,13
20 »	11h10m M. à 4h15m S.	755,0	15,0		535,40	2,91
24 »	2h9m S. à 3h35m S.	744,5	16,0	Ciel nuageux, vent violent.	261,0	2,88
1er avril.....	8h52m M. à 1h5m S.	748,0	12,0	Ciel pur, air agité.	532,78	2,73
1er »	1h25m S. à 3h25m S.	748,0	12,0	Ciel couvert.	267,12	2,90
1er »	3h36m S. à 5h28m S.	746,0	13,0	Ciel couv., pluie imminente, commençant à tomber vers 6h.	262,69	2,99
26 »	4h30m S. à 7h15m S.	757,0	12,0	Fin d'une pluie avec tonnerre, forte averse. A 4h34m le soleil reparaît, à 5h30m le temps se couvre jusqu'à 6h30m; pluie avec quelques grêlons, ciel tr. couvert jusqu'à la fin.	262,10	2,83
11 octobre...	2h20m S. à 4h53m S.	763,0	12,0	Temps couvert.	274,2	3,13
8 décembre.	8h40m M. à 5h35m S. du 9 décembre.	766,0	19,0	Temps couvert, vent violent.	1063,7	3,04
11 » .	8h20m M. à minuit.	756,0	16,0	Temps couvert, peu de vent.	1070,8	3,06

TABLEAU N° 3. — *Paris.*

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0, et 760^{mm}.	AC. CARBONIQUE pour 10000 p. d'air (en volume).
1880.		mm	o		lit	
12 décembre.	$2^h 11^m$ S. à $4^h 0^m$ S.	766,0	14,0	Temps couvert, tiède, sans pluie; il a plu dans la matinée.	213,0	3,10
19 »	$9^h 0^m$ M. à $10^h 30^m$ M.	755,0	14,0	Temps couvert.	205,0	3,13
31 »	$4^h 32^m$ S. à $6^h 33^m$ S.	769,0	10,0	Temps couvert.	216,0	3,34
1881						
2 janvier....	$11^h 7^m$ M. à $2^h 6^m$ S.	769,0	10,0			
11 » ...	$1^h 52^m$ S. à $11^h 40^m$ S.	754,0	10,0	Temps couvert, brouillard annonçant la neige.	197,0	3,61
12 » ...	$1^h 45^m$ S. à $3^h 3^m$ S.	749,0	10,0	Temps couvert, un peu de neige.	195,6	3,45
12 » ...	$8^h 30^m$ S. à $9^h 50^m$ S.	750,0	10,5	Temps assez clair; il est tombé un peu de neige.	195,9	3,34
13 » ...	$8^h 19^m$ M. à $9^h 40^m$ M.	749,0	9,5	Temps couvert.	197,5	4,22
15 » ...	$4^h 3^m$ S. à $5^h 5^m$ S.	754,0	8,0	Temps clair et froid, ciel très pur.	200,0	3,35
16 » ...	$9^h 59^m$ M. à $11^h 7^m$ M.	757,5	10,0	Temps couvert.	397,2	3,70
16 » ...	$1^h 20^m$ S. à $2^h 29^m$ S.	757,5	10,0	Neige abondante.		
16 » ...	$11^h 30^m$ M. à $1^h 8^m$ S.	757,5	10,0	Commencement de neige.	198,6	3,64
28 » ...	$9^h 4^m$ M. à $11^h 0^m$ M.	740,0	11,5	Temps couvert, petite pluie de peu de durée.	193,8	3,28
28 » ...	$11^h 10^m$ M. à midi.	740,0	11,5	Temps couvert, petite pluie de peu de durée.	193,8	3,27
2 février....	$6^h 26^m$ S. à $7^h 3^m$ S.	758,5	10,0		200,0	3,22

TABLEAU N° 3. — *Paris (suite)*.

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0° et 760mm.	AC. CARBONIQUE pour 10 000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	°		lit	
2 février....	$4^h 50^m$ S. à $6^h 10^m$ S.	758,5	10,0		200,0	3,30
8 »	$5^h 0^m$ S. à $5^h 55^m$ S.	750,0	15,0	Temps couvert, vent violent O. depuis le matin.	193,8	3,27
14 »	$11^h 49^m$ M. à $4^h 35^m$ S.	755,0	12,0	Temps couvert, vent assez calme.	397,3	3,29
27 »	$3^h 46^m$ S. à $5^h 1^m$ S.	754,0	12,0	Temps brumeux, quelques gouttes de pluie, pas de vent.	196,0	3,49
28 »	$10^h 59^m$ M. à $12^h 1^m$ S.	751,0	10,0	Neige depuis le matin.	197,0	3,56
12 mars.....	$10^h 0^m$ M. à $11^h 7^m$ M.	760,5	16,0	Ciel clair, soleil toute la journée.	194,6	3,01
28 »	$6^h 15^m$ S. à $11^h 0^m$ S.	753,0	12,0		395,1	3,33
3 avril.....	$2^h 34^m$ S. à $5^h 10^m$ S.	753,0	12,0		185,9	2,88
30 mars.....	$9^h 42^m$ M. à $2^h 5^m$ S.	756,5	12,0	Ciel pur, air agité, soleil toute la journée.	395,6	2,89
30 »	$2^h 20^m$ S. à $6^h 45^m$ S.	756,5	12,0	Ciel pur, air agité, soleil toute la journée.	375,3	2,89
30 »	$7^h 5^m$ S. à $11^h 45^m$ S.	756,5	12,0	Temps clair, belle nuit.	375,3	2,90
1er juin.....	$2^h 0^m$ S. à $3^h 20^m$ S.	763,0	20,0	Ciel pur, air agité, vent N.-N.-E. faible.	195,06	2,99
11 »	$2^h 0^m$ S. à $3^h 20^m$ S.	760,5	17.5	Ciel couvert, air calme, soleil par intervalle, vent S.-E.-E.	194,3	3,06
15 »	$2^h 0^m$ S. à $3^h 23^m$ S.	759,0	18,5	Ciel nuageux, vent N.-O. faible.	195,3	2,89
28 »	$2^h 0^m$ S. à $3^h 26^m$ S.	762,0	20,0	Ciel couvert, vent N. faible.	194,6	2,96

La moyenne des résultats du Tableau n° 1 est de 2,84, et les écarts sont peu considérables; mais, dès qu'on se rapproche de lieux habités, les influences locales sont manifestes; ainsi, en opérant sur l'air pris dans la cour de la ferme de l'Institut agronomique, malgré le peu d'élévation des bâtiments, qui permet à l'air de circuler librement, on trouve des chiffres un peu plus élevés, comme on le voit dans le Tableau n° 2.

Le Tableau n° 2 nous donne comme moyenne des résultats 2,98.

Mais dans un foyer de production intense d'acide carbonique, comme Paris, cette augmentation s'accentue. L'atmosphère d'une grande ville est exceptionnelle; elle est viciée incessamment par la respiration des êtres vivants et par la combustion des produits employés par l'industrie humaine. On doit donc s'attendre à y trouver une proportion d'acide carbonique supérieure à celle qui existe normalement dans l'air. Le Tableau n° 3 montre que cette augmentation est notable.

La moyenne des résultats du Tableau n° 3 est de 3,19.

Mais il faut faire remarquer ici que l'on se trouve dans un des quartiers les plus populeux de Paris.

Un certain nombre de prises ont été faites simultanément à Paris et à Joinville; les résultats sont les suivants :

		Paris.	Joinville.
1er juin 1881.	Acide carbonique.....	2,99	2,74
11 »	»	3,06	2,72
15 »	»	2,89	2,85
28 »	»	2,96	2,79

Il y a donc constamment plus d'acide carbonique dans l'air de Paris que dans celui de la campagne.

En discutant tous ces chiffres, nous voyons que la proportion d'acide carbonique est à son minimum, lorsque le ciel est clair et l'air agité; elle est à son maximum, par les

temps couverts et calmes. Ce fait s'explique facilement; dans le premier cas, l'acide carbonique de l'air est absorbé d'une manière plus intense par les végétaux, et celui qui se produit à la surface du sol se diffuse plus rapidement. Dans le second cas, les phénomènes de l'assimilation du carbone sont moins énergiques, en même temps que la diffusion de l'acide carbonique produit est entravée par l'état de l'atmosphère.

Il est facile de mettre en évidence les variations qui se produisent sous ces influences dans un même jour. Exemple :

		Acide carbonique pour 10000 p. d'air (en volume).
1er avril 1881,	9h0m M., ciel clair, air agité...	2,73
»	1h30m S., ciel couvert.........	2,90
»	4h0m S., ciel très couvert, commencement de pluie........	2,99

Nous voyons encore qu'il y a une légère augmentation la nuit, ainsi que l'ont remarqué de Saussure, M. Boussingault et M. Reiset. C'est aux phénomènes de la végétation qu'il y a lieu d'attribuer la plus grande part de cet effet. Si notre moyenne obtenue sur l'air normal est un peu moins élevée que celle de M. Reiset, il faut l'attribuer, en partie du moins, au petit nombre de prises que nous avons faites la nuit.

Enfin, les variations dans le taux de l'acide carbonique dans l'air normal, c'est-à-dire dans l'air soustrait à des influences locales exceptionnelles, ne se produisent qu'entre des limites peu écartées. Ainsi, le minimum a été de 2,70 et le maximum de 3,17. Encore ce dernier chiffre est-il exceptionnel, et nous pouvons regarder les variations qui se produisent dans l'air, pris dans la plaine de Vincennes, comme comprises entre 2,70 et 3,00. Ces chiffres confirment ceux qu'a obtenus M. Reiset; ils sont, par contre,

en désaccord avec les résultats obtenus à l'Observatoire de Montsouris, qui donnent des chiffres compris entre 2,2 et 3,6. Si nous avons quelquefois obtenu des chiffres s'éloignant sensiblement de la moyenne, cela a toujours été dans le cas où les influences locales se sont fait sentir. Mais dans l'air normal, pris en dehors de l'action prépondérante de ces influences, les écarts ont été très faibles.

IV.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LES RÉGIONS ÉLEVÉES DE L'ATMOSPHÈRE.

Pour compléter ces études, il y avait lieu d'appliquer notre méthode à l'analyse de l'air des régions élevées de l'atmosphère. Cette recherche avait d'autant plus d'intérêt que des travaux récents signalaient une diminution notable de l'acide carbonique, dans l'air pris sur les montagnes. M. Truchot [1] a trouvé à Clermont, à une altitude de 395^m, 3,13 d'acide carbonique, tandis qu'au sommet du Puy-de-Dôme, à une altitude de 1446^m, il n'en a trouvé que 2,03 et au sommet du pic de Sancy, à l'altitude de 1884^m, 1,72. Ces travaux faisaient naître un doute sur la diffusion rapide des gaz et sur le brassage énergique de l'air, en même temps qu'ils pouvaient conduire à des conséquences importantes sur les courants atmosphériques, qu'on eût pu ainsi classer d'après leur teneur en acide carbonique. En effet, M. Marié-Davy [2], s'appuyant sur ces résultats et sur ceux obtenus à l'Observatoire de Montsouris, pense que ces différences, dans la teneur en acide carbonique, peuvent fournir des renseignements utiles sur les mouvements généraux de l'atmosphère et sur les changements de temps qui résulteront de

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 675.
(2) *Ibid.*, t. XC, p. 33.

la modification de leurs allures. Ce gaz deviendrait ainsi un des éléments de la prévision du temps à longue échéance et de l'appréciation de la valeur probable d'une année agricole engagée.

Nous constatons, comme M. Marié-Davy, que la teneur en acide carbonique est plus élevée par les temps humides; mais nous attribuons ce fait à l'influence locale, rendue plus sensible alors que l'atmosphère, chargée de vapeur condensée, se prête moins à la diffusion des gaz. Nous avons toujours observé que, quelle que fût la direction du vent, le taux d'acide carbonique était à son minimum lorsque le temps était clair et l'air agité.

Avant d'aborder la question sur ce terrain, nous avons dû étudier le fonctionnement d'appareils, pouvant supporter le transport, susceptibles d'être employés dans les conditions spéciales dans lesquelles nous avions à opérer, et donnant en même temps le degré de précision que nous nous sommes efforcés d'atteindre dans l'ensemble de nos recherches.

Le principe de la méthode n'a pas été modifié; on a continué à se servir de tubes à ponce potassée, scellés aux deux bouts, permettant d'effectuer le dosage au laboratoire, après un temps indéfini.

La série des appareils se compose:

1° D'une canne renfermant une série de tubes en cuivre rouge, se déployant et s'ajustant les uns au bout des autres, comme les différentes parties d'une canne à pêche, et permettant de puiser l'air à une distance suffisante de l'opérateur, pour que sa respiration ne puisse vicier d'acide carbonique l'air passant à travers les tubes à ponce potassée;

2° D'un cylindre en zinc Z, devant contenir les tubes (*Pl. III, fig.* 2), muni à ses extrémités de deux coiffes de même métal et de même diamètre, formant enveloppe, destinées à garantir, pendant le transport, les extrémités

de quatre tubes qui y sont fixés par des bouts de caoutchouc;

3° D'un barboteur B, témoin du passage du gaz dans les tubes à ponce potassée, servant en même temps à mesurer la pression de l'air dans le gazomètre;

4° D'un gazomètre G, à renversement, ayant de l'analogie avec celui qu'employait Brunner. Il est composé de deux cylindres égaux R et R', terminés par deux cônes et qui sont accouplés au moyen de deux barres. L'appareil oscille par le milieu autour des écrous *b* et *b'*, fixés sur deux montants *m* et *m'*. Une croix double articulée sert de base au gazomètre. Les deux montants *m* et *m'*, munis d'équerres en fer, sont maintenus solidement par quatre écrous *e*, *e'*, *e''*, *e'''* sur la base de l'appareil.

Ce dispositif permet de monter et de démonter le gazomètre, qu'on peut ainsi transporter facilement, dans une caisse de 30^{cm} de côté et de $1^{m},20$ de longueur.

Des caisses spéciales (*Pl. III, fig.* 3) pouvant contenir 16 tubes, isolés les uns des autres, en permettent le transport facile.

Le réservoir R communique avec le réservoir R', par deux tubes en verre fixés dans les bouchons qui ferment les gazomètres et reliés par le caoutchouc *s*.

Chaque réservoir porte un tube de Mariotte, terminé à la partie inférieure par un capuchon, destiné à empêcher l'eau, s'écoulant du réservoir supérieur, de pénétrer dans le tube du réservoir inférieur. A la partie supérieure, chaque tube de Mariotte, muni d'un tube en caoutchouc *a* et *a'*, porte une tubulure latérale *d* et *d'*, qui le relie à un grand tube en cuivre *tt'*, recourbé à angle droit à ses extrémités, et sur lequel est soudé une tubulure latérale *l*, destinée à mettre le gazomètre en communication avec les tubes à ponce potassée. Une clavette *c*, fixée dans le montant *m*, et pouvant pénétrer par un trou pratiqué dans la barre qui relie les deux réservoirs, permet de maintenir ceux-ci dans une position verticale.

Pour faire passer un volume déterminé d'air dans un tube à ponce potassée, on monte l'appareil comme il est représenté dans la *Pl. III, fig.* 2, en ayant soin d'orienter la canne C de façon que l'opérateur soit placé sous le vent.

On commence par introduire dans le réservoir R un volume mesuré d'eau, suffisant pour le remplir presque entièrement, en ayant soin d'interrompre la communication avec le réservoir R', au moyen d'une pince placée en *s*. Cette quantité d'eau, qui, dans nos expériences, était de 12^{lit}, aspire en s'écoulant un volume d'air égal au sien, à une pression et à une température mesurées.

Après avoir fermé le réservoir R, on place une pince en *a* et une pince en *d'*, à la partie inférieure de l'appareil. Dans ces conditions, en desserrant la pince placée en *s*, l'eau du réservoir R s'écoule régulièrement de R en R', et est remplacée par l'air qui a traversé le tube à ponce potassée. Le réservoir R étant vide, on met une pince en *s*, la pince de *a* en *d*, on retire la clavette *c* et on renverse l'appareil, en le faisant pivoter autour de *bb'*; la pince placée en *d'* est transportée en *a'*, et, celle en S étant enlevée, l'aspiration de l'air se fait comme dans la première opération. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait opéré sur un volume d'air voisin de 300^{lit}.

Ces appareils ont fonctionné, sur le terrain, d'une manière satisfaisante et aucun accident n'a compromis nos résultats.

Le point que nous avons choisi comme station de recherche est le sommet du pic du Midi, situé dans les Pyrénées, à une altitude de 2877^{m} au-dessus du niveau de la mer. Les raisons qui ont déterminé le choix de ce pic pour l'établissement d'un observatoire météorologique ont motivé notre préférence. Le massif isolé qui le constitue est éloigné de sommets élevés; l'air qui y circule est généralement celui des courants supérieurs, ainsi que

l'indique le déplacement horizontal des brouillards des vallées. La vitesse très grande du vent éloigne tout soupçon d'une influence locale; de plus, les bâtiments presque achevés de l'observatoire qu'on installe au sommet nous offraient un abri et des ressources, obligeamment mis à notre disposition par MM. le général de Nansouty et Vaussenat, que nous désirons remercier publiquement de leur accueil et de leur concours.

Les prises ont été faites à raison de deux ou trois par jour, le matin, au milieu de la journée et le soir. Les tubes ont été scellés immédiatement après chaque prise.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU N° 4. — *Pic du Midi.*

DATES	HEURES.	PRESSION barométrique.	TEMPÉRATURE.	ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.	VOLUME D'AIR employé à 0° et 760mm.	AC. CARBONIQUE pour 10000 p. d'air (en volume).
1881.		mm	o		lit	
9 août	12h 36m S. à 4h 0m S.	534,0	14,0	Ciel très pur, soleil toute la journée, vent S.-O. assez fort.	200,2	3,01
9 »	4h 0m S. à 7h 35m S.	534,0	10,0	» » vent S.-O.	197,6	2,95
10 »	8h 33m M. à 2h 7m S.	540,0	14,0	» » vent N.-O. faible.	237,3	2,91
10 »	2h 7m à 6h 58m	541,0	13,0	» » vent N.-O.	206,7	2,75
11 »	7h 34m M. à 11h 18m M.	541,0	14,0	» » vent S.-E. variable.	237,2	2,93
11 »	11h 19m M. à 3h 1m S.	541,0	15,0	» » vent S.-E. variable.	235,4	2,80
11 »	3h 2m S. à 6h 45m S.	541,0	14,0	» » vent S.-E. variable.	236,8	2,76
12 »	7h 19m M. à 10h 50m M.	539,0	14,0	» » vent S.-E. très faible.	236,2	2,87
12 »	10h 51m M. à 2h 24m S.	539,0	15,5	» » vent S.-E. très faible.	233,5	2,85
12 »	2h 25m S. à 6h 7m S.	539,0	14,0	» » vent S.-E. très faible.	235,3	2,79
13 »	11h 10m M. à 2h 40m S.	534,0	13,5	Brouillard, vent S.-O. assez fort.	234,3	2,87
13 »	2h 43m S. à 6h 28m S.	534,0	10,5	Brouillard, vent S.-O. assez fort.	221,5	2,69
14 »	9h 31m M. à 1h 17m S.	533,0	12,0	Beau temps, vent S.-O.	243,1	2,93
14 »	1h 17m S. à 4h 55m S.	533,0	12,5	Beau temps, vent S.-O.	234,6	2,89

La moyenne de ces résultats conduit au chiffre de 2,86, extrêmement voisin de celui que nous avions obtenu dans la plaine de Vincennes.

Comme points de comparaison, on a fait des prises dans deux vallées basses des Pyrénées, près de Pierrefite (altitude 507ᵐ) et près de Luz (altitude 740ᵐ).

On a obtenu :

	Hauteur barom.	Températ.	Acide carbon.
	mm		
Pierrefitte, 5 août, de 2ʰ à 5ʰ du soir.	718	32°, temps clair.	2.79
Id. 6 août, de 8 à 11 du matin.	722	26°, brouillard.	3.00
Luz...... 7 août, de 8 à 11 du matin.	699	24°,	2.66

Cette dernière prise faite au milieu d'une végétation puissante.

Tous les chiffres que nous avons obtenus sont donc voisins de ceux trouvés dans les parties inférieures de l'atmosphère, tant par nous-mêmes que par M. Reiset et M. Schulze, dans des stations très variées. Dans nos expériences du pic du Midi, la direction du vent et l'état de l'atmosphère avaient éprouvé des variations; nous avons donc opéré dans des conditions diverses, et cependant le taux de l'acide carbonique est resté sensiblement constant.

Ces observations vérifient celles de M. Reiset et confirment la théorie de M. Schlœsing [1] sur l'échange de l'acide carbonique entre l'air et les mers, ces dernières faisant fonction de régulateur. En effet, les mers sont des réservoirs immenses de bicarbonates qui peuvent, suivant que la tension de l'acide carbonique augmente ou diminue dans l'air, absorber ou céder une partie de leur acide carbonique et rétablir ainsi l'équilibre quand il est rompu par le fait de la végétation ou de la combustion des matières organiques à la surface du globe.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1410.

En résumé, ces recherches montrent que l'acide carbonique est répandu d'une manière uniforme dans l'atmosphère, et que sa proportion ne subit, sous l'influence de l'altitude et de la direction des courants, que des variations peu considérables.

SUR L'ACIDE CARBONIQUE NORMAL DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. DUMAS.

Lu à l'Académie des Sciences, le 6 mars 1882.

Parmi les gaz que renferme l'air atmosphérique, il en est un qui présente un intérêt particulier, en raison du rôle qu'on lui attribue, soit dans l'équilibre des deux règnes organisés, soit dans les rapports qui s'observent à son égard entre la terre, l'air et les eaux : c'est l'acide carbonique.

Depuis qu'il a été constaté que les animaux consomment de l'oxgène et exhalent de l'acide carbonique comme produit de leur respiration, tandis que les plantes consomment de l'acide carbonique et exhalent de l'oxygène par un phénomène inverse, on s'est souvent demandé si la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air ne représentait pas une sorte de réserve alimentaire sans cesse mise à profit par les plantes, sans cesse reconstituée par les animaux et depuis longtemps sans doute amenée, par cette double influence, à un état permanent.

D'un autre côté, comme l'a démontré depuis longtemps M. Boussingault, les terrains volcaniques, par leurs fissures et par leurs bouches d'éruption, exhalent constamment de l'acide carbonique en quantités énormes. Les dépôts de carbonate de chaux qui se forment continuellement au fond des mers en fixent au contraire des quantités dont l'impor-

tance des couches calcaires existant à la surface du globe nous donne une juste idée. Il est permis de penser qu'à côté des grands volumes d'acide carbonique que les terrains volcaniques, même les plus anciens, répandent dans l'air et des masses de carbonate de chaux qui se précipitent au fond des mers, les résultats attribués à l'action des animaux et à celle des plantes, soit pour fournir, soit pour enlever à l'air l'acide carbonique physiologique, n'ont pas une importance comparable à ceux que représentent les phénomènes qui se rapportent à ces échanges purement géologiques.

Dans ces derniers temps, par une heureuse application du principe de la dissociation, M. Schlœsing a montré que la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air était en rapport avec celle de bicarbonate de chaux tenue en dissolution dans l'eau des mers. Quand la dose d'acide carbonique diminue, le bicarbonate de chaux marin se dissocie, la moitié de son acide carbonique passe dans l'atmosphère et le carbonate neutre de chaux se dépose. La vapeur aqueuse, en se condensant dans l'air, entraîne à son tour une partie de l'acide carbonique qui s'y trouve et, en tombant en pluie sur le sol, y reprend la chaux nécessaire à la formation du bicarbonate qui se rend au milieu des mers.

Le rôle physiologique de l'acide carbonique, son influence géognosique et ses rapports avec les phénomènes météorologiques les plus habituels à la surface de la terre, tout conduit à attribuer une importance particulière aux études qui ont pour objet la détermination de la proportion normale d'acide carbonique contenue dans l'air.

Mais cette détermination offre de grandes difficultés. Il n'est pas donné à tout le monde de toucher à des questions de cette nature, et tous les procédés n'y sont pas bons. La pensée qui se présenterait la première à l'esprit consisterait à confiner dans un vase un volume d'air connu et à me-

surer ou à peser l'acide carbonique qui s'y trouve. On aurait ainsi pour un lieu et pour un moment donnés le rapport exact entre le volume de l'air et celui de l'acide carbonique qu'il contient.

Mais si l'on opère avec un ballon de 10^{lit}, par exemple, il ne renfermera que 3^{cc} d'acide carbonique, c'est-à-dire 6^{mg}, et, soit qu'on les mesure, soit qu'on les pèse, l'erreur s'élèvera facilement à 10 pour 100 de la valeur à apprécier. On ne pourra donc rien conclure des résultats observés.

On a été conduit, en conséquence, à augmenter le volume d'air, c'est-à-dire à diriger à travers des condenseurs propres à arrêter l'acide carbonique un filet d'air dont on apprécie le volume exact par les procédés connus.

Mais, en ce cas, le passage doit être lent; l'opération se prolonge pendant plusieurs heures, et, comme l'air est agité sans cesse par des mouvements dans le sens vertical ou dans le sens horizontal, l'expérience commencée avec l'air d'un lieu peut se terminer réellement avec de l'air venant d'un autre lieu fort éloigné. Dans une expérience effectuée à Paris, se prolongeant pendant vingt-quatre heures, par un air se déplaçant seulement à raison de 4^{m} à la seconde, on pourrait commencer avec l'air du département de la Seine et finir avec celui du département du Rhône ou des confins de la Belgique, selon la direction du vent.

Tant qu'on n'aura pas trouvé des procédés d'analyse assez délicats pour apprécier avec certitude des centièmes ou au moins des dixièmes de milligramme d'acide carbonique, il sera donc très difficile de déterminer sa proportion dans l'air, pour un lieu et pour un moment donnés. On sera souvent dans le cas d'opérer en plaine sur de l'air descendu des hauteurs et d'analyser en plein jour de l'air ayant subi au loin l'influence de la nuit ([1]).

([1]) Le procédé employé par M. Schulze, qui lui a permis d'opérer sur

D'autres difficultés se présentent dans des études de cette nature. Il semble très facile de recueillir l'acide carbonique dans des tubes garnis de potasse et d'en apprécier la quantité par la différence de poids de ces tubes avant et après l'absorption du gaz; mais à combien de causes d'erreur ne s'est-on pas trouvé exposé en suivant cette méthode? La potasse a-t-elle eu le contact de quelque matière organique, elle absorbera de l'oxygène. La pierre ponce, qui sert à diviser la solution de potasse, contient-elle du protoxyde de fer, elle absorbera également de l'oxygène. Dans les deux cas, cet oxygène ajoutera son poids à celui de l'acide carbonique.

Tout expérimentateur qui s'est trouvé forcé de peser deux fois des appareils un peu compliqués, à quelques heures de distance, sait à combien d'incertitudes on est exposé, quand il faut tenir compte des variations de température ou de pression de l'air et des changements d'état hygrométrique de la surface des appareils. Après avoir lutté, et souvent sans succès, contre les difficultés que présentent des déterminations de cette nature, on en vient à se défier de toute appréciation qui ne repose que sur des différences de poids et à préférer les méthodes qui, mettant à nu la matière dont il s'agit d'évaluer la proportion, permettent de la voir, de la toucher, de la peser ou de la mesurer, à l'état libre et sous sa forme naturelle.

Tout le monde connaît les expériences classiques de Thenard, de Th. de Saussure, de notre confrère M. Boussingault, relativement à la proportion de l'acide carbonique contenu dans l'air; elles ne demandaient qu'à être régularisées et multipliées.

M. J. Reiset, en se consacrant, à ce sujet, à des études

---

quatre ou cinq litres d'air seulement et qui lui a fourni des résultats d'une exactitude évidente, ne semble pas de nature à être employé par tous les expérimentateurs. Il faut posséder, pour s'en servir, la délicatesse de main très rare dont il a fait preuve.

longues et pénibles, et se pénétrant des considérations auxquelles leur discussion conduit, s'est arrêté à un procédé qui présente toutes les garanties d'exactitude.

L'air qui fournit l'acide carbonique est appelé à travers les appareils d'absorption au moyen de deux aspirateurs de 600^{lit} de capacité. La température de cet air et sa pression sont mesurées avec précision.

L'acide carbonique est absorbé par l'eau de baryte contenue dans trois barboteurs. Le dernier, servant de témoin, demeure limpide et démontre, par conséquent, qu'il ne se forme pas de bioxyde de baryum. Le titre de l'eau de baryte employée étant connu, on détermine par l'acide sulfurique celui de l'eau de baryte surnageant le carbonate formé et on en déduit la quantité de carbonate obtenue, et par suite celle de l'acide carbonique.

Ces expériences laborieuses, dont la durée a varié, quant au temps employé au passage de l'air, entre six heures et vingt-cinq heures, exigent au moins deux journées d'un travail assidu.

Elles ont été répétées 283 fois par M. J. Reiset, en 1872, 1873, 1879 et 1880. Elles ont eu lieu par des temps calmes, par des vents violents et au milieu des tempêtes. L'air a été puisé sur les bords de la mer, au milieu de la campagne, à ras de terre dans les récoltes, sous bois et enfin à Paris.

Dans ces circonstances si diverses, la proportion d'acide carbonique varie peu; elle se maintient entre 2,94 et 3,1, chiffre qu'il faut considérer comme de grandes moyennes, en raison du vaste espace qui a fourni l'air analysé.

Lorsqu'il s'agit de l'air atmosphérique libre, la quantité d'acide carbonique qu'il renferme semble donc à peu près fixe, ainsi que cela doit être d'après le rapport signalé par M. Schlœsing entre le bicarbonate de chaux de l'eau des mers et l'acide carbonique de l'air. La seule cause qui semble propre à faire varier la quantité géologique d'acide carbonique de l'atmosphère consiste dans la formation du

brouillard. La vapeur d'eau, en se condensant, ramasse l'acide carbonique, et l'air brumeux se montre généralement plus chargé de ce gaz que l'air ordinaire.

D'ailleurs, que l'acide carbonique soit en moindre quantité dans l'air pris au milieu des trèfles ou de la luzerne, en plein jour et en été, c'est-à-dire en plein foyer de réduction, cela n'a rien qui puisse surprendre; si quelque chose étonne en pareil cas, c'est que l'acide carbonique ne descende pas au-dessous de 2,8.

De même, que dans Paris, au milieu de tant de sources d'acide carbonique : combustion dans les foyers, respiration de l'homme et des animaux, destruction spontanée des matières organiques, on voie l'acide carbonique ne pas dépasser 3,5, il y a lieu d'en être surpris.

Car, si la grande moyenne qui représente l'acide carbonique atmosphérique normal diffère peu de 2,9 à 3,0, il n'est pas douteux que, pour des circonstances locales, pour des espaces limités et pour des conditions météorologiques exceptionnelles, il puisse y avoir de notables variations dans cette proportion. Mais ces variations n'intéressent pas les lois générales de la constitution de l'atmosphère.

Il y a donc deux points de vue bien distincts, sous lesquels on peut considérer la mesure de l'acide carbonique contenu dans l'air.

Le premier, qui consiste à l'envisager comme élément géologique appartenant à l'enveloppe gazeuse du globe prise dans son ensemble, conduit à estimer à 3^{vol} pour 10000 environ le rapport général qui exprime sa proportion dans l'air.

Le second, qui se rapporte aux phénomènes accidentels et locaux résultant de l'action des animaux, de celle des plantes, des effets des foyers, de celui des masses de matières organiques en décomposition, des émanations volcaniques, enfin de l'action des brouillards et des pluies, fait

connaître les changements qui peuvent survenir dans un air soumis à des influences circonscrites, à un air en quelque sorte confiné. Sans nier l'intérêt qu'elles offrent au point de vue de la Météorologie ou de l'Hygiène, on ne peut pas assigner à ce dernier point de vue le même rang qu'au premier.

Les expériences de M. J. Reiset, par leur nombre, leur précision, l'importance des volumes sur lesquels elles ont porté, les années mêmes qui les séparent, ont établi d'une manière définitive deux vérités dont l'histoire du globe aura désormais à tenir compte : la première, c'est que la proportion de l'acide carbonique dans l'air varie à peine; la seconde, qu'elle s'éloigne peu de $\frac{1}{10000}$ en volume.

Ces vérités sont pleinement confirmées par les résultats obtenus en 1868, 1869, 1870 et 1871, à Rostock. M. Franz Schulze donne en effet, comme moyenne, avec de très faibles écarts :

Pour 1869 (année entière)......	2,8668
Pour 1870 (»)......	2,9052
Pour 1871 (six premiers mois)...	3,0126

Plus récemment, MM. Müntz et Aubin, dont l'exactitude est bien connue de l'Académie, ont analysé, par un procédé qui leur est propre, l'air recueilli dans la plaine à Paris, et celui qu'ils ont pris au pic du Midi et au sommet du Puy-de-Dôme. Leurs résultats s'accordent avec ceux qui ont été publiés par M. J. Reiset et par M. Schulze.

La grande moyenne de la proportion de l'acide carbonique dans l'air paraît donc bien près d'être fixée; mais, ce point de départ établi, il reste à étudier les variations dont elle pourrait être susceptible, non par des causes locales, ce qui est de peu d'importance, mais par des causes générales se rattachant aux grands mouvements de l'atmosphère. C'est sur cette étude, qui exige le concours d'un certain nombre d'observateurs placés sur des points

divers et éloignés du globe, opérant simultanément par des procédés comparables, que je me permets d'appeler l'attention de l'Académie et celle des missions chargées d'aller observer, dans les stations favorables, le passage de Vénus sur le Soleil. Les procédés et les appareils de MM. Müntz et Aubin fournissent les moyens propres à ces déterminations et semblent pouvoir suffire à la solution du problème de philosophie naturelle que présente la détermination de la proportion de l'acide carbonique de l'atmosphère dans le temps présent.

Si ces expériences, comme il y a lieu de le croire, donnent des résultats satisfaisants, on trouvera convenable, je l'espère, d'organiser ensuite sur des points bien choisis les observations annuelles nécessaires à la détermination des variations que les siècles futurs seraient dans le cas d'amener dans cette proportion.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DES MINÉRAUX ET DES ROCHES;

Par M. J. THOULET,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Les expériences qui suivent ont pour objet de mesurer la conductibilité thermique des minéraux et des roches. Elles ne se proposent point d'étudier la disposition ou la forme des courbes de conductibilité par rapport à une section d'orientation cristallographique déterminée; ces questions ont été déjà élucidées par les recherches de plusieurs physiciens ou minéralogistes, parmi lesquels on peut citer de Senarmont, et plus récemment MM. Rontgen, en Allemagne, et Jannettaz, en France. Ces expériences cherchent à établir, au point de vue de la conductibilité

thermique, une échelle comparative entre les différentes roches et à déterminer expérimentalement pour chacune d'elles une valeur numérique telle que sa connaissance permette immédiatement de savoir qu'une certaine espèce de roche conduit plus facilement la chaleur qu'une autre espèce et d'évaluer numériquement cette facilité. On verra plus loin qu'au moyen de cette donnée expérimentale le calcul sera en mesure de déterminer le coefficient de conductibilité, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui entre dans un mur homogène indéfini ou qui en sort, pendant l'unité de temps, à travers l'unité de surface quand l'épaisseur est égale à l'unité et quand la différence de température des faces extrêmes est égale à 1° C.

Toutefois, avant d'exposer le mode d'expérimentation et de donner le détail des expériences, il ne sera pas, je crois, inutile d'énoncer le but que je me suis proposé. Le présent travail étant le premier d'une série, il importe de montrer, dès le début, l'idée qui servira de lien à diverses recherches et qui est l'essai de justification d'une hypothèse théorique basée sur un ensemble d'observations et d'analogies, bien qu'elle offre encore de nombreuses lacunes dans ses diverses parties. Les théories et les hypothèses sont utiles à la science, car, alors même qu'elles ne sont point l'expression de la vérité, elles sont la condensation sous une forme abrégée et facile à retenir d'une suite de faits qui autrement seraient dépourvus de liaison entre eux. Si l'expérience les fait reconnaître comme fausses, leur exposé consciencieux aura eu du moins l'avantage de provoquer la discussion, ce qui est une manière de permettre à la vérité d'apparaître mieux et plus tôt, et elles éviteront ainsi à d'autres une recherche vaine. C'est dans cet esprit que je vais énoncer l'hypothèse suivante sur la genèse des roches éruptives.

Les roches éruptives, avec les caractères extérieurs que nous leur connaissons, les minéraux qui les constituent,

la composition chimique particulière de ceux-ci, c'est-à-dire leur individualité même, leurs propriétés cristallographiques et physiques, sont le résultat de phénomènes absolument analogues à ceux qui se produisent au sein d'un alliage métallique qui se refroidit. En d'autres termes, les roches éruptives sont des alliages ou des dissolutions au sein desquels, pour une même composition chimique totale, se sont produites des cristallisations de minéraux variables selon les conditions physiques en quelque sorte ambiantes. Parmi ces conditions physiques, le refroidissement a exercé une influence prépondérante. Etant donnée la même composition chimique pour plusieurs roches analysées en bloc, celles-ci présenteront une composition minéralogique élémentaire variable selon les circonstances. Prenant un exemple qui nous ramènera au présent travail, deux dykes de même nature chimique, de même épaisseur, en un mot, toutes choses étant égales d'ailleurs, auront une nature minéralogique différente si elles ont été injectées à travers des roches de conductibilité thermique différente qui auront permis à l'une de se refroidir lentement tandis que l'autre aura été obligée à une solidification rapide. Il s'agit donc ici d'une théorie de la genèse des roches éruptives basée sur la Chimie et la Physique. Je n'entrerai pas dans plus de détails au sujet d'une opinion personnelle et n'invoquerai pas pour la soutenir les faits si importants reconnus par Bunsen, par Rudberg, et plus récemment par Lehmann et par Sorby : il m'aura suffi d'expliquer comment il se fait que, admettant en principe l'identité des roches éruptives et des alliages, j'ai cherché tout d'abord à savoir dans quels vases ces alliages naturels se refroidissaient le plus promptement.

Pour mesurer la facilité plus ou moins grande qu'une roche offre au passage de la chaleur, nous mesurerons le temps nécessaire à une même quantité de chaleur pour traverser une même épaisseur des différentes variétés de

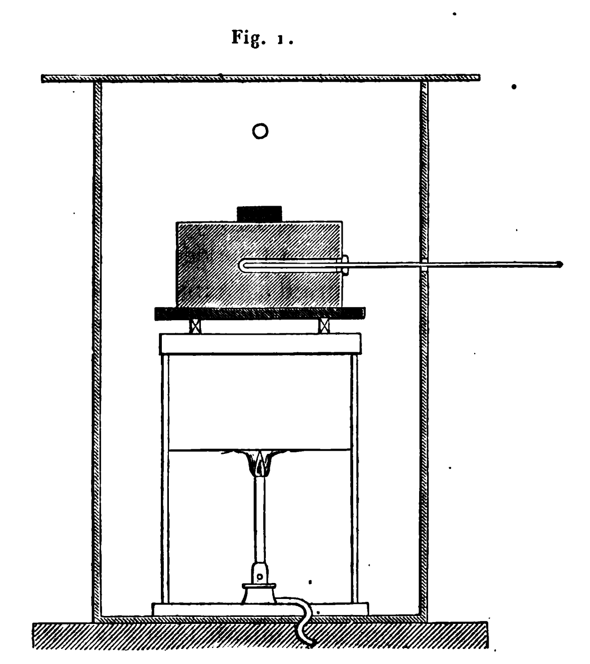
roches. Dans le cas actuel, nous appellerons *résistance thermique* d'un minéral ou d'une roche le temps plus ou moins long s'écoulant pour qu'une quantité de chaleur représentée par 34° C., partant d'une source à la température constante de 100° C., franchisse une épaisseur de $0^m,01$ de la roche. Le chiffre représentant cette résistance est indépendant de toute espèce de type particulier de minéral ou de métal considéré comme unité, et il est évident que la véritable conductibilité thermique d'une roche, ou la facilité avec laquelle elle se laissera traverser par la chaleur, sera inversement proportionnelle à sa résistance telle que nous l'avons définie. Si, pour plus de clarté dans notre énoncé, nous assimilons pour un instant la chaleur à un fluide tel que l'eau, par exemple, nous comparerons notre résultat expérimental à celui qu'on obtiendrait en mesurant la porosité de divers milieux par les temps que mettrait un même poids ou un même volume d'eau, s'écoulant d'un réservoir contenant une hauteur constante de liquide, à traverser une épaisseur déterminée de ces milieux, formant une portion constante de la paroi inférieure du réservoir.

Pour obtenir la résistance thermique d'une roche, il fallait donc compter le temps compris entre le passage de deux températures fixes, marquées par la fusion de deux corps offrant des points de fusibilité différents. L'évaluation du temps se fait aisément ; il suffit, en effet, d'employer un pointeur à secondes et de noter l'apparition du premier phénomène et celle du second. Les autres particularités de l'expérience ne laissaient pas que d'offrir certaines difficultés pratiques résultant soit de la recherche en elle-même, soit de l'absence de certaines ressources dont les laboratoires de province sont moins abondamment fournis que ceux de Paris et qui obligent souvent à remplacer des appareils absents par un peu d'ingéniosité. L'exposé des tentatives et des modifications successives que

j'ai accomplies montrera d'ailleurs le degré de confiance que l'on peut accorder à ces déterminations. Occupons-nous successivement de la source de chaleur, des index, et enfin des roches à expérimenter.

La source de chaleur (*fig.* 1) est un bloc de fer forgé, de forme parallélépipédique, mesurant $0^m,11$ sur $0^m,77$

Fig. 1.



et $0^m,58$ de hauteur, du poids de $3^{kg},800$ et percé longitudinalement d'une cavité remplie de mercure fermée par un bouchon, traversé lui-même par un thermomètre à mercure gradué jusqu'à 180°. Ce bloc, parfaitement poli à sa face supérieure, repose sur une plaque de fonte mesurant $0^m,12$ sur $0^m,14$, de $0^m,07$ d'épaisseur et pesant $1^{kg},170$, qui est placée sur un trépied en fer supporté par un support ordinaire de laboratoire. Le tout pèse environ $6^{kg},200$. Par-dessous se trouve un bec Bunsen en commu-

nication avec un tube en caoutchouc muni d'un robinet. Le bloc, étant en fer forgé, conduit moins bien la chaleur que s'il était en cuivre; en revanche, l'uniformité de température est moins difficile à obtenir et, une fois obtenue. se conserve plus longtemps. La plaque de fonte sert à égaliser la chaleur du bec Bunsen, qui évidemment ne la chauffe qu'en un seul point; enfin l'appareil, dans son ensemble, offre une masse assez considérable pour être relativement peu sensible aux influences perturbatrices passagères tendant à le refroidir. Pour les températures élevées, de 120° à 160°, le bec Bunsen suffisait; pour les températures basses, de 100° à 120°, on ajoutait à la partie supérieure du bec un ajutage constitué par un bouchon traversé d'un petit tube de verre, ce qui donnait lieu à une flamme éclairante, moins chaude et plus facile à régler. Le tout était placé dans une caisse en bois mince à paroi antérieure mobile, comme une porte, percée de deux trous, l'un à sa partie inférieure pour laisser passer le tube en caoutchouc amenant le gaz, l'autre latéralement pour la tige du thermomètre; la face supérieure ouverte était fermée par un verre à vitre afin d'éviter les courants d'air froid, et comme, pendant les expériences, l'intérieur de la caisse était peu éclairé, on avait soin de se placer devant une fenêtre et d'en renvoyer par réflexion la lumière à l'aide d'un petit miroir tenu à la main. Quand, avant de commencer une série d'expériences, on avait trop fortement échauffé le bloc et dépassé la température à laquelle on désirait opérer, un moyen bien facile et prompt d'abaisser cette température consistait à placer pendant quelques instants en contact avec le bloc un plateau (disque de tour de lapidaire) en laiton bon conducteur, qui absorbait pour ainsi dire la chaleur et faisait immédiatement descendre le thermomètre; en tournant le robinet, on réglait ensuite la hauteur de la flamme du bec Bunsen, et de cette façon, avec quelques tâtonnements,

on pouvait aisément, dans le bloc, obtenir la température désirée, indiquée par le thermomètre et restant constante pendant un temps suffisamment long pour permettre un grand nombre d'expériences...

La forme choisie pour les échantillons de roche est celle d'un parallélépipède dont les deux bases parfaitement planes et parallèles entre elles sont des carrés de $0^{m},03$ de côté, tandis que leur hauteur est de $0^{m},015$ pour une première série d'expériences, d'un peu moins de $0^{m},010$ pour une seconde série, et de $0^{m},006$ ou $0^{m},008$ pour une troisième. Afin d'éliminer l'influence du poli de la surface du contact, influence variable et qu'on ne pourrait négliger, je recouvre les deux bases du parallélépipède d'une feuille de papier d'étain (papier à chocolat), ayant environ $0^{mm},01$ et collée non pas au moyen de gomme arabique ou de colle de pâte, ainsi que je l'avais fait d'abord, substances qui par la chaleur deviennent cassantes, se brisent et occasionnent des boursouflures, mais avec le mélange appelé *mixtion*, composé principalement d'huile de lin, et dont on se sert dans l'industrie pour fixer l'or en feuilles. Cette mixtion, après bien des essais, a été trouvée parfaitement convenable pour le but proposé; elle maintient la feuille d'étain unie et adhérente, et, quelle que soit la température, ne devient jamais cassante. La feuille d'étain offre encore l'avantage, dans le cas de roches hétérogènes, de totaliser en quelque sorte, par sa conductibilité propre, les diverses conductibilités des minéraux composants et d'en donner expérimentalement la moyenne. Afin de rendre identiques, pour toutes les roches, les pouvoirs émissif et absorbant, les quatre faces latérales de chaque parallélépipède ont été recouvertes d'une couche de gouache pour l'aquarelle, qui est, comme on le sait, de la céruse finement broyée et fixée à l'eau gommée.

Le choix des matières fusibles servant d'index a été assez pénible. Il fallait constater par un phénomène bien

net et bien apparent le moment précis de la fusion de ces index. Je me suis servi d'abord de fiches en métal, puis en bois, assez longues, chargées d'un fort grain de plomb à leur extrémité supérieure, afin de les mettre en état d'équilibre instable, et collées avec de la matière fusible à la surface de l'échantillon par leur extrémité opposée amincie. L'expérience n'a pas été favorable à la continuation de leur emploi. D'autre part, j'ai essayé des index en suif, en cire d'abeilles, en phosphore, en paraffine, etc., et j'ai fini par adopter des index en stéarine et en cire de Carnauba, à cause des avantages suivants. Ces corps sont fusibles à des températures assez basses, le premier à 50°, le second à 84°; on en place un petit fragment sur la surface de la feuille d'étain recouvrant la roche, et par l'approche d'une aiguille à tricoter en acier, chauffée au rouge, on les fond en une petite sphère de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ de millimètre de diamètre, parfaitement visible par sa couleur opaque d'un blanc pur ou d'un blanc jaunâtre sur le fond brillant de la feuille d'étain. Ces petites sphères ne doivent ni être étalées sur l'étain ni être simplement déposées sur celui-ci, car, dans le premier cas, elles fondraient trop tôt, et trop tard dans le second; en outre, la dimension de la surface de contact différerait suivant les expériences. On arrive sans difficulté à les faire adhérer légèrement en éloignant rapidement l'aiguille d'acier rougie au moment où apparaît sur la petite boulette une sorte de clignement ressemblant un peu à l'éclair dans les coupellations. On retourne alors la plaque de roche portant les boulettes fusibles en la soutenant par les angles entre le pouce et l'index de la main gauche et on les choque légèrement contre un plan résistant; si les boulettes sont fixées, mais étalées, ou si elles tombent, on en fond de nouvelles. Examinées à la loupe, elles sont parfaitement sphériques.

Cependant l'avantage le plus considérable en faveur de

l'emploi de la stéarine et de la cire de Carnauba est que ces corps, qui sont opaques à froid, deviennent limpides et transparents quand ils sont fondus; on est dès lors très nettement averti de l'instant où s'accomplit la fusion. La dimension de ces index, entre d'étroites limites qu'il est facile de ne pas dépasser, est sans influence sensible sur l'apparition de la fusion, et il en est de même de la position qu'ils occupent sur la plaque de roche. Cependant, pour plus de sécurité, je les ai toujours placés à peu près au même endroit, proche du centre de la préparation.

L'expérience se fait de la manière suivante : on note le poids de la roche, sa densité, son épaisseur à l'aide du microscope Bertrand, qui est muni d'un vernier latéral très commode pour ces opérations; le poids des deux feuilles d'étain, celui de la gouache couvrant les faces latérales, la surface en contact avec le bloc et la surface égale en contact avec l'air, enfin la surface couverte de gouache. On dépose autour du centre de la plaque quatre index, deux en stéarine et deux en cire de Carnauba; on maintient successivement le bloc aux températures 100°, 105°, 110°, 120°, 130°, 140°, 150° et 160°, chacune d'elles donnant lieu à huit expériences pour le point 100, qui est plus particulièrement important, et à six expériences pour les autres températures. Chacune de ces expériences, portant sur quatre index, pouvait se considérer comme l'ensemble de quatre expériences dont on prenait la moyenne, de sorte qu'en définitive chaque point des courbes obtenues était la moyenne de trente-deux expériences pour la température 100 et de vingt-quatre pour les autres. On note par quatre points sur le pointeur à secondes les instants de fusion de chaque boulette. On retire ensuite la plaque de dessus le bloc, on la dépose sur un disque en laiton qui la refroidit rapidement, mais auparavant on a eu soin d'enlever la cire encore liquide avec le dos de la lame d'un canif et d'essuyer ensuite

l'étain avec un chiffon. Chaque expérience était séparée de la suivante par un intervalle de vingt à vingt-cinq minutes au moins, afin de laisser le refroidissement se faire suffisamment. En outre, afin d'avoir le bloc à la température voulue, on procède une fois à blanc, pour constater de combien le contact de la plaque abaisse la température du bloc, et l'on opère en prenant la moyenne. En d'autres termes, si le contact de la plaque fait descendre le thermomètre de 100° à 99°, on porte la température initiale du bloc à 101°. Pour chaque expérience, on note la température du laboratoire, dont cependant l'action me semble être rendue nulle sur le phénomène étudié, puisque l'on mesure le temps écoulé non pas entre le moment où l'on dépose la plaque froide sur le bloc chaud et celui où se produisent les fusions, mais l'intervalle entre la fusion de la stéarine et celle de la cire de Carnauba.

Une valeur étant obtenue pour une série d'expériences à une température déterminée, je l'ai prise pour élément de deux courbes différentes. Dans la première, les abscisses représentaient les températures et les ordonnées les temps en secondes ; dans l'autre, les abscisses représentaient les épaisseurs et les ordonnées les temps, de sorte que ces dernières étaient le développement en ligne droite des ordonnées de la première courbe. Le chiffre indiquant la résistance thermique de la roche s'obtient en mesurant directement la hauteur de l'ordonnée correspondant à l'abscisse $0^m,010$ sur la courbe épaisseurs-temps. La détermination de cette valeur pour un corps exige le pointage de huit points répétés pour trois épaisseurs et constituant par conséquent un total de 600 expériences. Ces courbes offrent l'avantage de se corriger les unes par les autres dans le cas d'une irrégularité accidentelle. A la rigueur, il n'était pas nécessaire de tant de données expérimentales, mais j'ai tenu à fournir à M. Lagarde tous les élé-

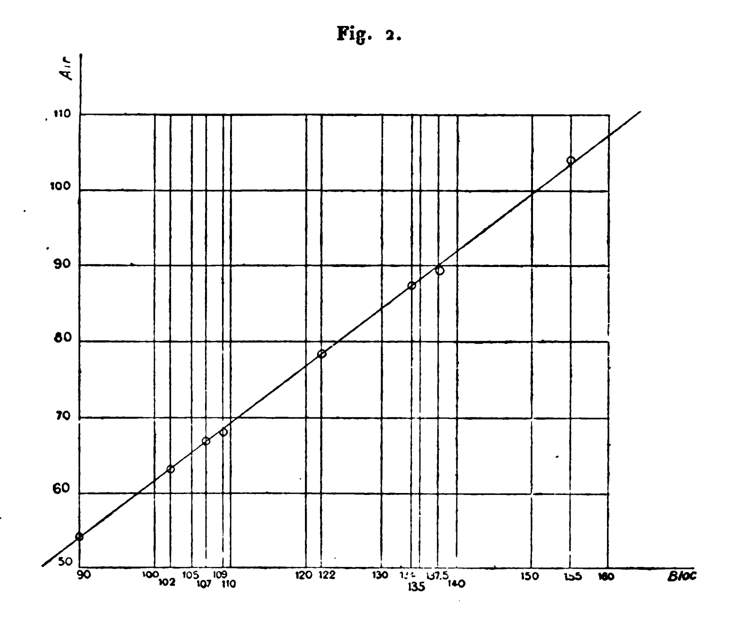
ments de l'étude mathématique à laquelle il a bien voulu se livrer à ma prière; de plus, telles que je les ai obtenues, elles peuvent servir à résoudre graphiquement, d'une façon approximative, le problème suivant, d'une importance capitale en pétrologie : Étant donnée une certaine température constante au contact d'une roche, connaître la température à laquelle se trouvera cette roche à des distances déterminées de la source de chaleur.

Pour terminer, nous avons cherché à nous rendre compte de l'influence exercée sur la surface supérieure de la plaque par le contact de l'air chaud contenu dans la boîte. Nous avons pour cela pratiqué dans la paroi postérieure de la boîte un trou par lequel pouvait s'engager un thermomètre dont le réservoir occupait une position à peu près identique à celle des index fusibles dans une expérience quelconque. Le bloc a été amené à une température constante. L'équilibre de température étant bien établi, on a déposé sur le bloc une petite table en bois portée par quatre pieds en bois taillés en pointe, et dont la surface supérieure était couverte d'une feuille de papier d'étain collée à la mixtion. On se trouvait donc dans des conditions identiques à celles des expériences, à cette exception près que, le bois étant très peu conducteur, l'action exercée par la convection et par le rayonnement du bloc chaud était supprimée. On notait alors la température fixe prise par le thermomètre plongé dans l'air. La courbe (*fig.* 2) tracée en prenant pour abscisses les températures de la source et pour ordonnées celles de l'air a été trouvée être, dans les limites de température où l'on a opéré, une ligne droite. On le voit par les nombres du tableau suivant. Les valeurs marquées d'un astérisque ont été mesurées expérimentalement, les autres graphiquement.

Bloc.	Air.	Bloc.	Air.	Bloc.	Air.
90*...	54,0	110....	69,2	137,5*.	89,5
100....	61,5	120....	77,0	140. ..	92,0
102*...	63,0	122*...	78,5	150....	100,0
105....	65,5	130....	84,5	155*...	104,0
107*...	67,0	134*...	87,5	160....	107,5
109*...	68,0	135....	88,5		

Enfin j'ai reconnu expérimentalement que la température de la surface supérieure du bloc était la même que celle indiquée par le thermomètre placé dans du mercure au

Fig. 2.



centre du bloc. Il a suffi pour cela de déposer à la manière ordinaire des index sur le bloc, d'élever lentement la température et de constater qu'au moment de leur fusion le thermomètre indiquait exactement 50° pour les uns et 84° pour les autres.

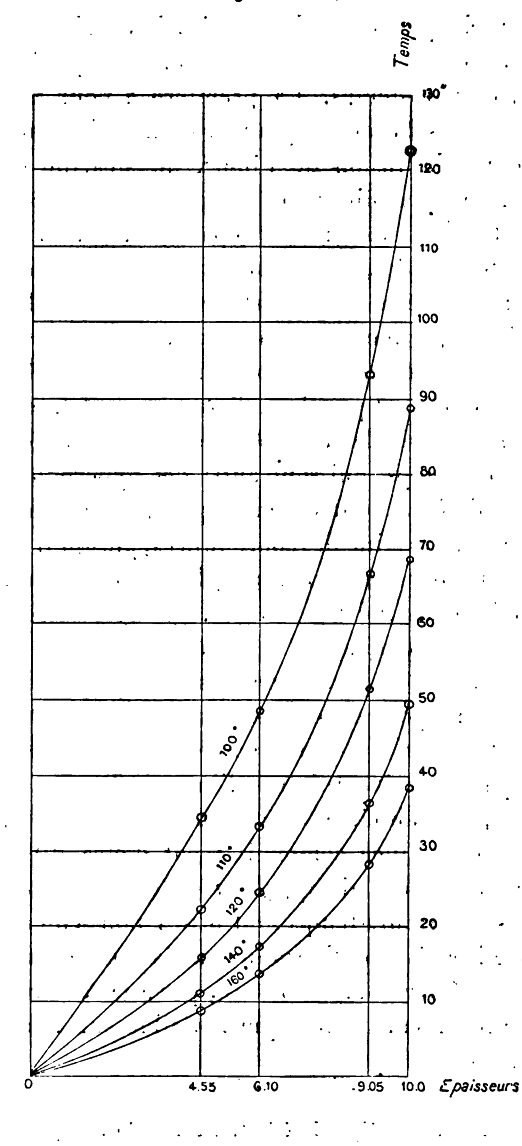
Nous allons maintenant nous occuper en détail de

chacun des trois corps expérimentés. Cette liste sera, bien entendu, continuée, de manière à comprendre les roches les plus importantes.

Pour chaque corps, deux séries de courbes ont été tracées ; l'une est celle des températures-temps, l'autre celle des épaisseurs-temps. La première a pour abscisses les températures du bloc et pour ordonnées le temps s'écoulant entre la fusion de l'index de stéarine et celle de l'index de Carnauba pour chaque température de 100° à 160° et pour une même épaisseur. Trois épaisseurs ayant été étudiées, il en résulte trois courbes que M. Lagarde montre être des hyperboles équilatères. Les valeurs trouvées expérimentalement sont figurées par des points entourés d'un cercle ; ces points sont reliés par l'hyperbole équilatère passant par deux d'entre eux et tracée graphiquement d'après la méthode connue. Les courbes des épaisseurs-temps, qui sont aussi des hyperboles, quoique non équilatères, sont obtenues par quatre points, dont le premier est l'origine des coordonnées, puisqu'il est évident que, pour une épaisseur nulle, le temps compris entre la fusion des deux index serait nul. Les trois autres points de la courbe sont déterminés expérimentalement, de sorte qu'en définitive, pour une abscisse égale à l'épaisseur étudiée, on a pour ordonnées les diverses ordonnées de la courbe températures-temps correspondante. On réunit les points par un trait continu, et l'intersection par l'ordonnée menée par l'abscisse $0^m,010$ de la courbe spéciale à 100° et déterminée comme il vient d'être dit est précisément ce que j'ai appelé *résistance thermique*. Les courbes épaisseurs-temps sont utiles non seulement pour mesurer la résistance thermique, mais encore parce qu'elles font immédiatement reconnaître, par une cassure dans leur tracé, une erreur quelconque invisible sur la courbe des températures-temps.

Verre (*fig.* 3 et 4).

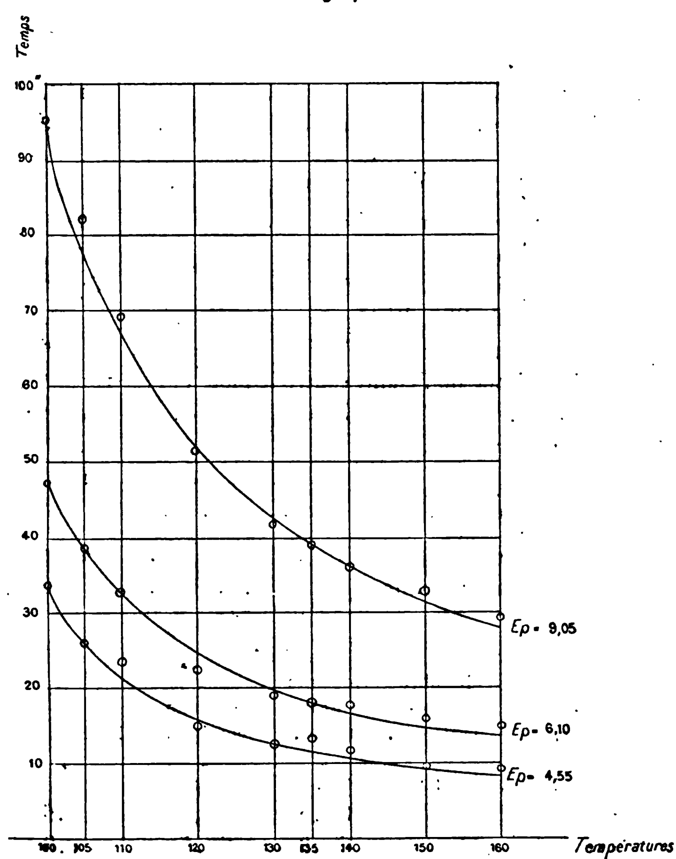
Fig. 3.



Première série d'expériences.

Poids total, verre, étain et céruse..........	22gr,437
Poids de la céruse........................	0gr,033
Surface de la céruse......................	1149mmq,35
Poids des deux feuilles d'étain...............	0gr,150
Épaisseur de chaque feuille d'étain............	0mm,01
Surface de contact de l'étain contre le bloc......	1007mmq,5
» » à l'air...........	1007mmq,5

Fig. 4.



Hauteur du verre	$9^{mm},05$
Poids du verre	$22^{gr},254$
Densité du verre	2,44

Deuxième série d'expériences.

Poids total, verre, étain et céruse		$15^{gr},329$
Poids de la céruse		$0^{gr},025$
Surface de la céruse		$774^{mmq},7$
Poids des deux feuilles d'étain		$0^{gr},161$
Épaisseur de chaque feuille d'étain		$0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc		$1007^{mmq},5$
»	» à l'air	$1007^{mmq},5$
Hauteur du verre		$6^{mm},1$
Poids du verre		$15^{gr},143$
Densité du verre		2,44

Troisième série d'expériences.

Poids total, verre, étain et céruse		$11^{gr},873$
Poids de la céruse		$0^{gr},034$
Surface de la céruse		$577^{mmq},85$
Poids des deux feuilles d'étain		$0^{gr},157$
Épaisseur de chaque feuille d'étain		$0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain, contre le bloc		$1007^{mmq},5$
»	» à l'air	$1007^{mmq},5$
Hauteur du verre		$4^{mm},55$
Poids du verre		$11^{gr},682$
Densité du verre		2,44
Résistance thermique		122,4
Coefficient de conductibilité		2,66

Première série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différence
100°	12	95",3	95",3	0"
105	»	82,0	78,5	— 3,5
110	»	69,3	67,5	— 1,8

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différence.
120°	12	51″,7	52″,1	+ 0″,4
130	»	43,0	42,6	+ 0,6
135	»	39,0	39,0	0
140	»	36,3	36,3	0
150	»	32,8	31,2	— 1,6
160	»	29,5	27,7	— 1,8

Deuxième série.

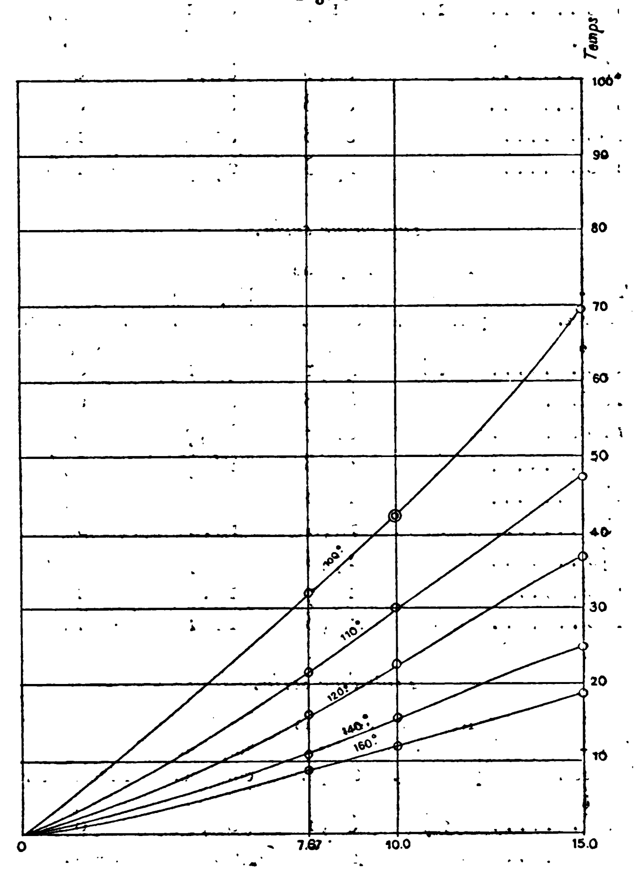
Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	16	48″,1	48″,1	0″
105	»	38,8	38,8	0
110	»	32,7	32,7	0
120	»	22,3	24,7	+ 2,4
130	»	19,0	19,8	+ 0,8
135	»	18,0	18,0	0
140	»	17,5	16,7	— 0,8
150	»	15,7	14,7	— 1,0
160	»	14,6	13,1	— 1,5

Troisième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	24	33″,1	33″,1	0″
105	»	26,5	26,0	— 0,5
110	»	23,5	21,7	— 1,8
120	»	15,0	15,9	+ 0,9
130	»	12,8	12,8	0
135	»	13,3	11,1	— 2,2
140	»	11,6	10,5	— 1,1
150	»	9,8	9,6	— 0,2
160	»	9,2	7,8	— 1,4

FER FORGÉ (*fig.* 5 et 6).

Fig. 5.



Première série d'expériences.

Poids total, fer, étain et céruse..............	99gr,903
Poids de la céruse.........................	0gr,147
Surface de la céruse......................	1752mmq
Poids des deux feuilles d'étain..............	0gr,130
Épaisseur de chaque feuille d'étain...........	0mm,01

Surface de contact de l'étain contre le bloc.....	852^{mmq},6
» » à l'air...........	852^{mmq},6

Fig. 6.

Temps

100' 90 80 70 60 50 40 30 20 10

100 105 110 120 130 140 150 160

Ep = 15.0
Ep = 10.0
Ep = 7.67

Hauteur du fer...........................	15^{mm},0
Poids du fer.............................	99^{gr},626
Densité..................................	7,79

Deuxième série d'expériences.

Poids total, fer, étain et céruse...............	66^{gr},731
Poids de la céruse........................	0^{gr},098

Surface de la céruse	1168^{mmq}
Poids des deux feuilles d'étain	$0^{gr},130$
Épaisseur de chaque feuille d'étain	$0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc	$852^{mmq},6$
» » à l'air	$852^{mmq},6$
Hauteur du fer	10^{mm}
Poids du fer	$66^{gr},503$
Densité	7,79

Troisième série d'expériences.

Poids total, fer, étain et céruse	$51^{gr},212$
Poids de la céruse	$0^{gr},076$
Surface de la céruse	$903^{mmq},52$
Poids des deux feuilles d'étain	$0^{gr},130$
Épaisseur de chaque feuille d'étain	$0^{mm},01$
Surface de contact de l'étain contre le bloc	$852^{mmq},6$
» » à l'air	$852^{mmq},6$
Hauteur du fer	$7^{mm},67$
Poids du fer	$51^{gr},006$
Densité	7,79
Résistance thermique	42,3
Coefficient de conductibilité	10,26

Première série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	24	74″,9	69″,6	— 5″,3
105	»	56,2	56,2	0
110	»	46,8	41,8	— 5,0
120	16	34,0	36,2	+ 2,2
130	»	30,2	29,2	— 1,0
140	24	24,5	24,5	0
150	»	21,4	21,4	0
160	»	18,0	18,0	0

Deuxième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	32	48″,4	41″,9	— 6″,5
105	24	36,1	36,1	0
110	»	31,2	30,2	— 1,0
120	»	21,8	23,2	+ 1,4
130	»	18,2	18,7	+ 0,5
140	»	15,5	15,5	0
150	»	12,3	13,5	+ 1,2
160	»	10,6	11,9	+ 1,3

Troisième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	24	34″,7	31″,9	— 2″,8
105	»	26,8	25,5	— 1,3
110	»	21,2	21,2	0
120	»	16,0	16,0	0
130	»	»	»	»
140	»	10,4	10,4	0
150	»	»	»	»
160	»	8,6	8,6	0

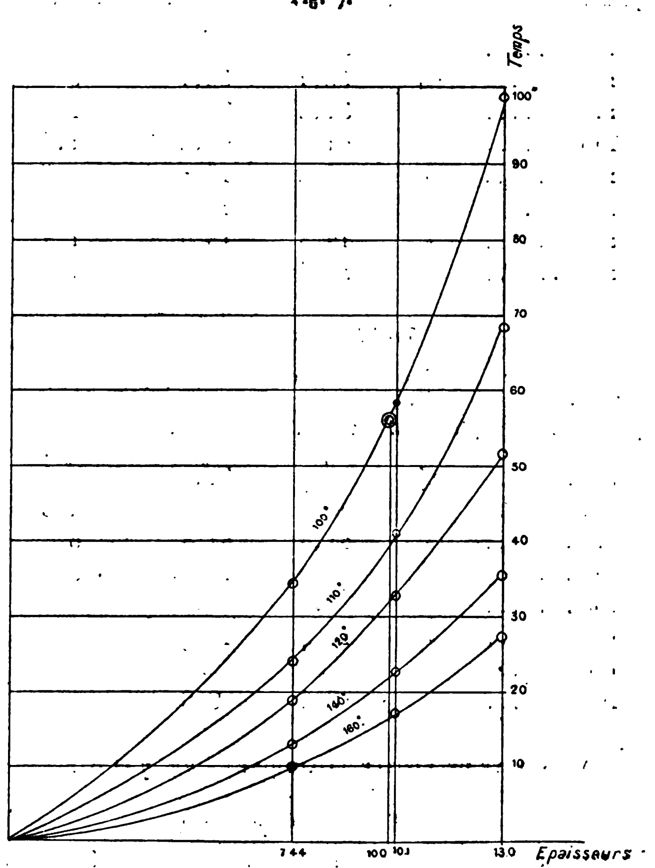
Anhydrite de Vizille (Dauphiné) (*fig.* 7 et 8).

Première série d'expériences.

Poids total, anhydrite, étain, céruse	35gr,046
Poids de la céruse	0gr,132
Surface de la céruse	1573mmq
Poids des deux feuilles d'étain	0gr,134
Épaisseur de chaque feuille d'étain	0mm,01
Surface de contact de l'étain contre le bloc	914mmq,5
» » à l'air	914mmq,5

Hauteur de l'anhydrite	13mm,0
Poids de l'anhydrite	34gr,780
Densité	2,94

Fig. 7.



Deuxième série d'expériences.

Poids total, anhydrite, étain, céruse	26gr,679
Poids de la céruse	0gr,135
Surface de la céruse	1222mmq,1
Poids des deux feuilles d'étain	0gr,137

Épaisseur de chaque feuille................	0mm,01
Surface de contact de l'étain contre le bloc......	914mmq,5
» » à l'air............	914mmq,5

Fig. 8.

Hauteur de l'anhydrite....................	10mm,1
Poids de l'anhydrite......................	26gr,407
Densité...................................	2,94

Troisième série d'expériences.

Poids total, anhydrite, étain, céruse..........	20gr,960
Poids de la céruse..........................	0gr.097
Surface de la céruse........................	937mmq,75
Poids des deux feuilles d'étain...............	0gr,152
Épaisseur de chaque feuille..................	0mm,01
Surface de contact de l'étain contre le bloc.....	914mmq,5
» » à l'air...........	914mmq,5
Hauteur de l'anhydrite......................	7mm,44
Poids de l'anhydrite........................	20gr,711
Densité....................................	2,94
Résistance thermique........................	56,4
Coefficient de conductibilité................	4,56

Première série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
°		"	"	"
100	24	95,8	99,0	+ 3,2
105	20	79,9	79,9	0
110	24	69,4	68,5	— 0,9
120	»	54,8	51,5	— 3,3
130	»	42,0	42,0	0
140	16	34,0	35,5	+ 1,5
150	»	29,7	30,7	+ 1,0
160	24	27.2	27,2	0

Deuxième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
°		"	"	"
100	24	57,2	57,2	0
105	16	45,7	47,9	+ 2,2
110	24	40,3	41,0	+ 0,7
120	»	32,9	32,6	— 0,3

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	
130°	»	28″,5	26″,6	— 1″,9
140	»	24,0	22,7	— 1,3
150	»	19,7	19,5	— 0,2
160	»	17,2	17,2	0

Troisième série.

Températures.	Nombre d'expériences.	Moyenne des temps.	Moyenne corrigée.	Différences.
100°	32	34″,4	34″,4	0″
105	24	27,5	28,2	+ 0,7
110	»	23,8	24,3	+ 0,5
120	»	19,4	18,8	— 0,6
130	»	14,7	15,5	+ 0,8
140	»	12,2	13,0	+ 0,8
150	»	10,2	11,4	+ 1,2
160	16	10,0	10,0	0

La détermination des résistances thermiques ou des coefficients de conductibilité des principales roches fera l'objet d'un prochain Mémoire, mais dès à présent on peut constater la parfaite concordance des résultats de mes expériences avec ceux obtenus par M. Lagarde en se basant sur des considérations purement théoriques. Cette conformité montre le degré d'exactitude que comporte ma méthode, dont la nouveauté consiste dans la substitution de l'évaluation précise des temps à la détermination de températures.

SUR LA DIFFUSION D'UNE POUDRE IMPALPABLE DANS UN CORPS SOLIDE;

PAR R. SYDNEY MARSDEN.

Dans une Note concernant « l'effet de la chaleur sur une poudre infusible, impalpable », publiée dans les *Proceedings of the royal Society of Edinburgh*, t. IX, p. 298, pour l'année 1876-77, le professeur Tait signale qu'une poudre de ce genre devient très mobile sous l'action de la chaleur, et se comporte, à maints égards, comme un liquide : on observe distinctement des courants de transports, et de petites parcelles de la poudre sont projetées hors de la surface, comme les petites gouttes d'eau qui jaillissent de la surface d'un verre d'eau de Seltz. Le professeur Tait pose la question suivante à cette occasion. Si l'on suppose que l'on ait deux poudres infusibles, impalpables, se diffuseraient-elles l'une dans l'autre, à la manière des gaz et des liquides? La question attend encore une réponse. Le professeur Tait et moi, nous avons fait, pendant quelque temps, des expériences sur ce sujet; mais les difficultés chimiques ou physiques à surmonter sont beaucoup plus grandes qu'il ne paraît à première vue, et pour le moment nous ne sommes pas à même de dire d'une façon précise si des poudres se diffusent ou ne se diffusent pas.

Mais on peut chercher la réponse ailleurs. J'ai eu l'occasion de maintenir en contact un certain nombre de creusets de porcelaine de Berlin et du carbone amorphe, en poudre impalpable, pendant dix à douze heures, à de très hautes températures. Bien que les creusets ne fussent pas fondus, et qu'ils eussent conservé leur forme, le carbone avait pénétré à des distances considérables dans leur

épaisseur, et quelques parcelles la traversaient de part en part. Ce n'était donc pas un cas de fusion ou de mélange mécanique.

En examinant au microscope une tranche du creuset, on peut voir distinctement les parcelles de carbone disséminées dans la pâte argileuse du creuset; ces parcelles sont plus nombreuses dans la couverte et dans les parties extérieures qui étaient les plus rapprochées du carbone. Nous avons aussi observé le long de la jointure de l'argile avec la couverte du creuset un certain nombre d'éclats provenant de la dévitrification de la couverte; nous en avons vu également un certain nombre de plus grande dimension, contenus dans le creuset. En examinant une coupe du creuset avant de nous en servir, nous n'y avions rien vu qui ressemblât à de petites parcelles noires disséminées dans son intérieur; ce qui démontre bien que le carbone observé dans l'épaisseur de la pièce chauffée y était parvenu par diffusion.

Or le carbone, que nous sachions, n'exerce pas d'action chimique sur la silice et l'alumine, et par conséquent il ne peut avoir été absorbé par le creuset en vertu d'une action chimique. C'est donc là un cas distinct de diffusion d'une poudre impalpable dans un corps solide. Ce cas particulier offre un avantage : le corps solide étant transparent, nous pouvons, en l'examinant au microscope, voir ce qui a réellement eu lieu.

Il est évident que c'est ainsi que le fer en barre est converti en acier par le procédé de la cémentation. Le carbone à l'état de poudre impalpable se diffuse dans les barres de fer ramolli, et l'opération n'est complète qu'au bout de quelques jours. Voilà ce qui me paraît expliquer la question pendante de la transformation du fer en acier par le procédé de la cémentation, et rendre inutile la théorie de « l'occlusion des gaz ».

Pour m'assurer, d'une façon absolue, que du carbone

avait réellement pénétré dans le creuset, j'ai pris une partie du creuset, je l'ai pesée et je l'ai traitée par l'acide fluorhydrique pendant quelques jours. J'ai séparé ensuite par filtration le résidu insoluble; je l'ai traité successivement par l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude; enfin, en diluant considérablement, j'ai obtenu le carbone en suspension dans l'eau; il était à un état de finesse extrême; j'ai décanté et filtré le liquide décanté; j'ai ainsi recueilli le carbone sur un filtre. Ce carbone, très divisé, n'était pas en assez grande quantité pour me permettre de le séparer du filtre et de le soumettre à un examen ultérieur; mais la poudre noire brunâtre qui restait après le traitement qui vient d'être décrit ne pouvait être que du carbone.

Un cas semblable de diffusion se produit en petit quand nous maintenons un couvercle de porcelaine froid au-dessus d'une flamme de Bunsen; on obtient alors, comme on le sait, un dépôt noir pénétrant l'émail de la porcelaine, sans que cet émail soit fondu. Ici le carbone à l'état impalpable se diffuse dans la porcelaine, mais avec l'aide des courants de transport des gaz de la lampe (1).

---

(1) Des observations récentes ayant amené l'attention sur ce sujet, il a paru convenable de rappeler la Note de R. Sydney Marsden, qui remonte à 1879 et qui se trouve dans les *Proceedings of the royal Society of Edinburgh*. (*Note des Rédacteurs*.)

THÉORIES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES;

PAR M. GEORGES LEMOINE.

1. Le but principal de ce Mémoire[1] est de faire ressortir les avantages que peut présenter l'application des procédés mathématiques pour l'interprétation des résultats numériques obtenus dans différentes branches de la Chimie. Les enseignements de l'expérience resteront toujours la base des progrès de notre science, mais dès aujourd'hui une direction utile peut être donnée à l'expérience elle-même par des idées théoriques qui permettent de prévoir *numériquement* des faits nouveaux.

Ces considérations s'appliquent principalement, soit en chimie minérale, soit en chimie organique, à l'étude des *réactions limitées* observées dans un grand nombre de phénomènes, parmi lesquels on peut citer : la formation et la décomposition des éthers; les phénomènes de dissociation; la transformation allotropique du phosphore, du cyanogène, de l'acide cyanique.

J'ai présenté, il y a quelques années, une théorie générale de la dissociation, en l'étendant à la transformation allotropique du phosphore (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 23 octobre 1871; *Annales de Chimie et de Physique,* année 1872, t. XXVII, p. 289 à 371). On peut, en partant des mêmes principes, soumettre au calcul les autres phénomènes d'équilibre chimique.

---

[1]) Ce Mémoire fait partie d'un travail plus complet qui sera incessamment publié dans l'*Encyclopédie chimique,* dirigée par M. Fremy, et où sera exposée l'étude complète des phénomènes d'équilibre chimique, tant au point de vue expérimental qu'au point de vue théorique.

Depuis la publication de ce premier mémoire, les expériences se sont multipliées. La dissociation des systèmes homogènes, en particulier, pour lesquels les déterminations manquaient presque complètement en 1871, ont été l'objet de mesures précises et méthodiques auxquelles j'ai consacré moi-même plusieurs années de travail ([1]). Il devenait donc nécessaire de revoir et de compléter la théorie primitive en comparant les indications du calcul à celles de l'expérience.

Je chercherai dans l'étude actuelle à donner des exemples précis de ces applications, et à exposer en même temps les autres théories mathématiques formulées sur ces mêmes questions par différents savants étrangers.

Parmi toutes ces théories variées, les unes sont fondées sur l'étude de la vitesse des réactions; les autres, sur la théorie mécanique de la chaleur. De là, deux parties distinctes dans ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES D'APRÈS LA VITESSE DES RÉACTIONS.

2. La Mécanique nous apprend qu'un changement quelconque produit dans un système de points matériels n'est jamais instantané : on ne peut communiquer à un corps une vitesse finie que dans un temps fini. Ces principes

([1]) *Dissolutions de bicarbonate de chaux :* M. Schloesing, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 24 juin et 8 juillet 1872. — *Acide iodhydrique :* M. G. Lemoine, *Association française pour l'avancement des Sciences,* 26 août 1874; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 29 mars 1875, 2 juillet 1877, 16 juillet 1877; *Annales de Chimie et de Physique,* année 1877, t. XII. — *Combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique :* M. Friedel, *Bulletin de la Société chimique,* année 1875, 1er semestre, p. 386 et 529; 2e semestre, p. 160 et 241.

sont applicables aux phénomènes d'ordre chimique. Aucune réaction n'est donc à proprement parler instantanée : si brusque qu'elle puisse paraître, elle a exigé un certain temps pour s'accomplir.

En étudiant les questions relatives à la vitesse des réactions, nous examinerons successivement :

1° Les décompositions non limitées;

2° Les combinaisons non limitées;

3° Les réactions simples [1] limitées : phénomènes de dissociation et transformations allotropiques;

4° Les équilibres, tels que les phénomènes d'éthérification, produits entre deux réactions chimiques opposées.

CHAPITRE PREMIER.

DÉCOMPOSITIONS NON LIMITÉES.

3. Considérons un corps se décomposant par l'effet d'une cause qui *agit simultanément sur toute la masse*. On peut se représenter dans ce sens du peroxyde de manganèse placé dans un espace à température fixe et dégageant son oxygène; alors, en effet, c'est la quantité de chaleur mise en circulation par la source de chaleur et absorbée par la substance qui est la cause unique de la réaction.

Chaque particule se transforme en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe autour d'elle, puisque la réaction inverse ne peut à aucun degré avoir lieu. On doit donc admettre que *la quantité totale décomposée pendant chaque unité de temps est proportionnelle au poids de substance employée*.

Si donc on appelle P la quantité primitivement intro-

---

[1] J'appelle *réaction simple* celle qui s'exerce entre deux éléments A et B sans qu'un troisième élément C intervienne. C'est à l'examen de ces phénomènes que je m'étais borné dans l'étude théorique présentée en 1871 et 1872.

duite, Y la quantité décomposée au bout du temps t, et A une constante fonction de la température, on aura

$$\frac{dY}{dt} = A(P - Y).$$

Le coefficient A, ou, en d'autres termes, la vitesse de décomposition, croît très rapidement avec la température.

La loi qui vient d'être énoncée a été établie par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 147). Elle s'applique principalement à la décomposition par la chaleur de corps endothermiques. Elle peut être étendue aux décompositions exothermiques lorsque la température du système peut être maintenue constante (M. Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 63).

CHAPITRE II.

COMBINAISONS NON LIMITÉES.

4. Considérons un corps qui, mis en présence d'un autre, se combine directement à lui d'une manière plus ou moins rapide, mais sans que la réaction inverse ait lieu.

La vitesse de la réaction dépend évidemment à la fois des quantités des deux substances qui se trouvent en présence, aptes à se combiner. En général, toutes choses étant égales d'ailleurs, si l'on fait réagir une même quantité d'une substance sur 1, 2, 3, ... 10 équivalents d'une autre, la combinaison se fera beaucoup plus vite lorsque cette dernière sera en grand excès.

On doit donc admettre que, *lorsque deux corps se combinent, la quantité de composé formé dans l'unité de temps par une quantité donnée du premier corps est, toutes choses étant égales d'ailleurs, une fonction de la masse qui se trouve en état de réagir sur lui à l'instant considéré*. Souvent on peut même admettre, comme première approximation, qu'il y a simple proportionnalité.

En appliquant ce principe, on doit pour chaque cas particulier bien préciser quelle est la masse du second corps *en état de réagir* sur le premier, ou, pour employer l'expression employée par quelques savants étrangers, quelle est la *masse active* du second corps. Dès lors, il faut examiner séparément : 1° les systèmes homogènes où le corps composé et les produits de sa décomposition sont tous liquides ou tous gazeux ; 2° les systèmes non homogènes où cette similitude d'état physique n'est pas réalisée.

§ I. — Combinaison illimitée dans un système non homogène.

5. Rappelons en quelques mots, en vue de ce qui va suivre, la théorie que nous avons donnée en 1872 pour déterminer la vitesse de semblables réactions (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 295).

1° Pour préciser, considérons un métal en présence d'une dissolution acide, ou mieux en présence d'une dissolution de chlore ou de brome (ce qui éviterait un dégagement de gaz). Les réactions chimiques ne s'exercent qu'à de très petites distances : une particule donnée de métal ne pourra donc agir que sur la portion de liquide qui se trouvera dans son rayon d'activité chimique. La quantité de métal attaqué dans une minute par chaque centimètre carré de la surface libre dépend dès lors uniquement du degré d'acidité de la dissolution, c'est-à-dire du poids π d'acide réel contenu dans l'unité de volume : elle est une certaine fonction $f(\pi)$ de π ; dans certains cas, et à titre de première approximation, elle pourra être regardée comme proportionnelle à π. Pour la surface libre tout entière S que présente le métal, la quantité dY dissoute dans le temps dt sera donc

$$\frac{dY}{dt} = BSf(\pi).$$

Dans cette formule, B est une constante qui dépend de la température et des autres circonstances où se produit le phénomène. La surface S et le poids π de liquide actif contenu dans l'unité de volume varient en général avec les progrès de la réaction ; on a donc une équation différentielle que l'on pourra chercher à intégrer.

2° S'il s'agissait d'un solide mis en présence d'une vapeur ou d'un gaz, π représenterait non plus un degré de dilution, mais une tension.

On peut citer à l'appui de ces considérations théoriques les expériences faites par M. Boguski sur les quantités de marbre dissoutes par les acides chlorhydrique, bromhydrique et azotique plus ou moins étendus (*Bulletin de la Société chimique de Berlin,* 24 novembre 1876 et 29 janvier 1877). Dans les limites des observations, la fonction $f(\pi)$ de la formule précédente se réduit à une simple relation de proportionnalité, et l'on a ainsi

$$\frac{dY}{dt} = B'S\pi.$$

§ II. — Combinaison illimitée dans un système homogène.

Dans un système homogène, les deux corps actifs peuvent avoir leurs molécules plus ou moins rapprochées suivant la pression à laquelle les gaz sont soumis ou suivant le degré de concentration des liquides réagissants qui seraient disséminés dans un dissolvant inerte. Pour fixer les idées, nous supposerons qu'il s'agisse de systèmes gazeux.

6. *Théorie générale.* — Dans tout ce qui suit, nous considérons le système de corps seulement sous l'unité de volume. Il est évident, en effet, qu'ici tout dépend du rapprochement ou de l'éloignement des molécules : or, si p est le poids d'un gaz contenu dans un volume de 1^{lit}, la

distance des molécules entre elles est proportionnelle à $\sqrt[3]{p}$.

Soient N et N′ le nombre de molécules de chaque gaz contenus dans un espace clos de 1^{lit}, porté tout entier à une même température qui est maintenue constante : ces corps peuvent être ou non en proportions atomiques La quantité de combinaison produite dans un temps donné dépendra d'abord de la pression des deux gaz, c'est-à-dire du rapprochement de leurs molécules, et ensuite de l'excès de l'un des gaz par rapport à l'autre. Si l'on considère un nombre donné d'atomes du premier gaz ayant, par exemple, un poids de 1^{mgr}, la portion de ce poids entrant en combinaison dans un temps donné sera d'autant plus grande qu'il trouvera autour de lui, à sa disposition, dans son rayon d'activité chimique, un plus grand nombre d'atomes du second gaz : la portion du premier gaz passée à l'état de combinaison est donc proportionnelle à une certaine fonction $\varphi(N')$ de la densité du second gaz, ou, ce qui revient au même, du nombre d'atomes contenu dans 1^{lit}. Réciproquement, si l'on considère un même nombre d'atomes du second gaz, il en entrera en combinaison dans un temps donné une portion d'autant plus grande qu'ils trouveront à leur disposition dans leur rayon d'activité chimique un plus grand nombre d'atomes du premier gaz : la portion du second gaz passée à l'état de combinaison est donc proportionnelle à une certaine fonction $f(N)$ de la densité du premier gaz, ou, ce qui revient au même, du poids contenu dans 1^{lit}. Il résulte de là que le poids dy de combinaison formée dans le temps dt peut s'exprimer par la formule

$$\frac{dy}{dt} = bf(N)\,\varphi(N')\,;$$

b est une constante, fonction de la température; N et N′ diminuent continuellement de grandeur à mesure que la

réaction s'effectue. On peut d'ailleurs, au moyen des équivalents, passer des nombres N et N' de molécules aux poids absolus.

La connaissance des fonctions f et φ supposerait la Chimie moléculaire plus avancée qu'elle n'est aujourd'hui ; c'est à l'expérience plutôt qu'à la théorie qu'il appartient de les déterminer. Remarquons, toutefois, dès maintenant, que ces fonctions dépendent du rayon d'activité chimique des molécules : nous verrons même que, si ce rayon d'activité est beaucoup plus petit que l'intervalle moléculaire, la fonction peut être différente de ce qu'elle devient lorsqu'à de fortes pressions le rayon d'activité est comparable à l'intervalle moléculaire ou même plus grand.

En fait, le calcul peut souvent être simplifié.

1° D'abord, lorsqu'il s'agit de gaz qui se combinent à volumes égaux, on peut admettre (sauf vérification) que les fonctions f et φ sont identiques, c'est-à-dire qu'il y a symétrie entre les effets produits par l'excès soit de l'un des corps, soit de l'autre,

$$\frac{dy}{dt} = bf(\text{N})f(\text{N}').$$

2° S'il s'agit de gaz ne se combinant pas à volumes égaux, la même symétrie n'existe plus ; on doit alors garder deux fonctions différentes. Mais on peut, même dans ce cas, au moyen de considérations très plausibles, introduire une nouvelle simplification. Supposons, par exemple, que les deux gaz se combinent à raison de 1^{vol} du premier pour 2^{vol} du second, ce qui a lieu pour l'acide carbonique et l'ammoniaque. Admettons que dans cette réaction il se forme d'abord une première combinaison éphémère et instable renfermant 1^{vol} seulement du second gaz : dans le temps dt la quantité ainsi combinée provisoirement est, d'après les formules précédentes, proportionnelle à $bf(\text{N})f(\text{N}')$. Appliquons maintenant le même raisonnement à l'union

de cette combinaison transitoire avec un nouveau volume du second corps, ce qui donnera la combinaison définitive : la quantité formée dans le temps dt pourra être considérée comme proportionnelle, d'un côté à $f(N')$, de l'autre à $f[bf(N)f(N')]$. On aura donc

$$\frac{dy}{dt} = b'f(N')f[bf(N)f(N')].$$

3° Si l'on suppose que la fonction f se réduise à une simple relation de proportionnalité, on aura, pour le cas de deux gaz se combinant à volumes égaux,

$$\frac{dy}{dt} = b\,NN'.$$

Cette formule simple suffit, comme nous le verrons, pour toute une partie des études relatives à la dissociation. C'est elle que j'avais adoptée en proposant pour la première fois cette théorie (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p, 294, 295, 298-308).

Lorsque les gaz se combinent à raison de 1^{vol} du premier pour 2^{vol} du second, la même simplification donne

$$\frac{dy}{dt} = b\,NN'^2.$$

4° Mais, le plus souvent, il faut prendre une formule plus compliquée pour représenter tout l'ensemble du phénomène. Nous choisirons comme assez commode pour les calculs une fonction exponentielle ([1]) en posant

$$f(N) = N^\beta.$$

([1]) Cette forme exponentielle est justifiée par les expériences de MM. Gladstone et Tribe sur le déplacement des métaux les uns par les autres dans des dissolutions salines de concentration variable (*Bulletin de la Société chimique*, année 1871, t. XVI, p. 217). Elle l'est également par les expériences de M. Schlœsing sur le bicarbonate de chaux (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 8 juillet 1872 : voir plus bas, n° 13.)

Alors, dans le cas d'une combinaison de deux gaz à volumes égaux, la formule devient

$$\frac{dy}{dt} = bN^{\beta}N'^{\beta},$$

et, dans le cas d'une combinaison de 1^{vol} avec 2^{vol},

$$\frac{dy}{dt} = bN^{\beta}N'^{2\beta}.$$

β est alors une constante qu'il faut déterminer et qui varie suivant les corps.

Dans cette formule, les nombres de molécules libres N et N' se modifient à chaque instant par le fait même de la réaction, ce qui donne une équation différentielle que l'on peut chercher à intégrer. Soient N_0 et N'_0 les nombres de molécules libres à l'origine du temps; soit y le nombre de molécules du composé formé au temps t; s'il s'agit d'une combinaison formée avec des volumes égaux, on aura

$$\frac{dy}{dt} = b(N_0 - y)^{\beta}(N'_0 - y)^{\beta}.$$

7. *Théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules, lorsque la pression est suffisamment faible.* — La même question peut être traitée d'une manière plus précise en déterminant la probabilité de rencontre des atomes gazeux qui tendent à se combiner, mais à la condition de se borner au cas où ces atomes sont suffisamment éloignés les uns des autres. Je fonderai ce calcul sur les bases adoptées par M. Clausius pour évaluer les longueurs moyennes des chemins qui sont parcourus par les molécules des corps gazeux (1). M. Joulin a fait le premier une application de cette méthode à une question d'ordre

(1) M. Clausius, *Annales de Poggendorff*, t. CV, octobre 1858, et *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française de Folie, t. II, p. 217 à 234.

chimique ([1]); je suivrai exactement la même marche.

Soient A et A' deux gaz qui tendent à se combiner, N et N' le nombre de molécules libres de ces deux gaz contenues à un moment donné dans l'unité de volume; soient λ et λ' les distances moyennes des deux genres de molécules, c'est-à-dire le côté des cubes aux sommets desquels on peut les supposer réparties; on a

$$N\lambda^3 = N'\lambda'^3 = 1. \tag{1}$$

Nous supposerons avec M. Clausius que les molécules des deux gaz se meuvent en ligne droite avec des vitesses respectivement égales à v et v'. Chaque molécule de A exerce son action chimique sur les molécules de A' seulement lorsque leur distance est moindre qu'un certain rayon d'activité ρ, qui dans le cas actuel est par hypothèse beaucoup plus petit que λ, ce qu'on peut toujours réaliser en prenant une pression suffisamment faible.

M. Clausius a montré que l'on peut considérer les molécules du premier gaz A comme en repos, à condition de supposer les molécules de A' animées d'une vitesse $u = v + \frac{1}{3}\frac{v'^2}{v}$ si l'on a $v' < v$, et $u = v' + \frac{1}{3}\frac{v^2}{v'}$ si l'on a $v' > v$ (Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française de Folie, t. II, p. 227, en note). Il a calculé la probabilité ([2]) pour qu'une molécule A' pénètre dans la

---

([1]) M. Joulin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, année 1870, t. XXX, p. 284.

([2]) Voici comment M. Clausius calcule cette probabilité (*Théorie mécanique de la chaleur*, traduite par Folie, p. 227 et 228) :

Considérons dans une couche très mince d'épaisseur S une partie correspondante à l'unité de surface des plans parallèles qui limitent cette couche; le volume de cette partie de couche sera aussi représenté par S. Si l'on désigne par N le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, il y aura NS molécules dans cette partie de la couche. Imaginons que les centres de gravité de ces molécules soient transportés dans le plan parallèle; les grands cercles de leurs sphères

sphère d'activité des molécules A en traversant l'espace compris entre deux plans parallèles écartés d'une distance très petite S. Dans ce parcours S, cette probabilité est $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}$S.

Ceci posé, cherchons à évaluer les quantités des deux gaz qui se combinent pendant le temps dt. Si nous considérons une seule molécule de A', elle parcourt alors l'espace $u\,dt$; la probabilité pour qu'elle pénètre pendant ce trajet dans la sphère d'action des molécules A est, d'après ce qu'on vient de voir, $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}u\,dt$. Parmi les N' molécules de A', le nombre de celles qui se combineront est donc

$$N'\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}u\,dt,$$

ou, d'après (1),

$$NN'\pi\rho^2 u\,dt.$$

On peut donc écrire, pour le nombre $-dN = -dN'$ des molécules combinées dans le temps dt, l'expression

$$-dN = -dN' = NN'\pi\rho^2 u\,dt.$$

Soit dy le nombre de molécules du composé formé dans le temps dt pour l'unité de volume; comme $dy = -dN - dN'$,

---

d'action y occuperont la surface représentée par le produit $\pi\rho^2$.NS. Comme $N\lambda^3 = 1$, cette expression équivaut à $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}$S.

Le rapport des surfaces du plan occupées par les cercles et des surfaces restées libres donnera le rapport probable des rencontres et des passages libres de la molécule A' pour des épreuves répétées un grand nombre de fois.

On voit que ce raisonnement suppose que les grands cercles suivant lesquels les sphères d'action coupent le plan considéré ne se recouvrent pas les uns les autres et sont même assez éloignés entre eux. Il faut donc qu'on ait λ plus petit que 2ρ.

Pour $\frac{\lambda}{2\rho} = 1$, les cercles se touchent. Pour $\frac{\lambda}{2\rho} = \frac{1}{2}$, c'est-à-dire pour $\lambda = \rho$, ils se recouvrent complètement.

on voit que l'équation peut s'écrire

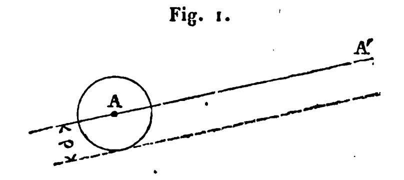
$$\frac{dy}{dt} = k\text{NN}', \tag{2}$$

en appelant k la quantité constante $\pi\rho^2 u$.

Il est curieux qu'on retrouve ainsi la relation obtenue plus haut par des considérations différentes (n° 6), mais elle ne s'applique, comme on le voit, que dans le cas de pressions assez faibles pour que l'intervalle moléculaire soit plus grand que le rayon d'activité chimique.

On conçoit aisément que le calcul qui vient d'être développé n'est qu'approximatif, même dans le cas des pressions très faibles. Sans entrer dans le détail de toutes les circonstances perturbatrices, remarquons seulement que

Fig. 1.



nous avons admis que les molécules A et A' se combinent nécessairement, lorsque leurs centres de gravité s'approchent à une distance plus petite qu'une certaine longueur ρ; or, en réalité, A' peut échapper à la combinaison avec A lorsque sa trajectoire passe trop loin du centre de gravité de A, et que A, par suite du mouvement oscillatoire dû à la chaleur, se trouve momentanément trop éloigné de sa position d'équilibre. D'après cela, les écarts de notre formule doivent varier avec la température; quand elle augmente, la vitesse des atomes augmente; il faut alors une force plus grande pour les retenir quand ils passent à une même distance de l'atome d'une autre nature qui les attire. On voit donc que si

cependant de le faire, mais surtout afin de reconnaître, par la comparaison avec l'expérience, quelle est la situation du système par rapport à la limite qui sépare les deux phases distinctes du phénomène.

CHAPITRE III.

DISSOCIATION.

9. Les expériences de dissociation supposent toutes que le corps composé et les produits de décomposition soient *maintenus en présence les uns des autres*. Dès lors, la limite qui s'établit résulte simplement de l'antagonisme de deux actions inverses simultanées qui se limitent l'une l'autre, parce que l'une tend à décomposer et l'autre à reformer la combinaison. Ces deux causes antagonistes sont, d'un côté la chaleur, de l'autre l'affinité chimique.

Nous venons d'établir les formules qui expriment la vitesse, soit des décompositions, soit des combinaisons. Il suffit de les réunir ensemble pour exprimer la vitesse d'une réaction limitée par l'action inverse. On arrive ainsi à une véritable théorie de la dissociation : cette idée, que j'ai émise dès 1871 ([1]), est la base de tous les développements qui vont suivre.

§ I. — Dissociation des systèmes homogènes.

10. *Théorie générale de la dissociation des systèmes homogènes.* — Examinons un système homogène formé de

---

([1]) M. Pfaundler avait émis des idées générales du même genre dès 1867, à propos des premières expériences relatives à la dissociation, mais sans les préciser par le calcul (*Annales de Poggendorff*, année 1867, t. CXXXI, p. 53). Déjà M. Williamson, dans sa théorie de l'éthérification, avait appelé l'attention sur l'*équilibre mobile* qui peut se produire dans certaines réactions entre les éléments qui se trouvent en présence.

Voir encore à ce sujet les considérations présentées par M. Berthelot dans son *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 37-38.

deux gaz A et A' et du produit gazeux de leur combinaison, que nous supposerons d'abord formée à volumes égaux et sans condensation. Nous admettons que toute la masse est maintenue à une température constante, qui corresponde à la période de dissociation. Nous supposons, en outre, que la combinaison de deux gaz simples se fasse progressivement, sans produire de variation de température notable.

Soit dans l'unité de volume p le nombre de molécules du composé, qui existeraient si la combinaison était complète; c'est ce qu'on peut appeler le composé AA' *possible*. Pour prendre le cas le plus général, nous supposerons qu'il y ait en tout $(\mu + 1)$ équivalents de A' pour $1^{\text{éq}}$ de A, tant à l'état libre qu'à l'état combiné.

Au temps t, soit y le nombre de molécules du composé AA' possible qui se trouve à l'état de liberté, et par conséquent $(p - y)$ le nombre des molécules qui se trouvent à l'état de combinaison. On aura :

Nombre de molécules libres du corps A....		y
» »	du corps A'...	$y + \mu p$.

Examinons séparément pour le temps dt les deux effets inverses de la combinaison et de la décomposition.

1° Les molécules du composé qui sont actuellement à l'état de combinaison $(p - y)$ tendent à se décomposer sous l'influence de la chaleur qu'elles absorbent; la quantité décomposée $(dy)_1$ est proportionnelle à la masse actuelle du composé existant et l'on a

$$(dy)_1 = a(p - y)\,dt.$$

2° Mais, en même temps, les molécules libres de A et de A' tendent à se combiner, et il se produit une quantité du composé plus ou moins grande suivant les masses actives des deux éléments, qui sont en présence à l'état de liberté. Ces masses sont ici y et $(y + \mu p)$. D'après ce que

nous avons vu sur les vitesses des combinaisons (n° 6), le poids $(dy)_2$ de combinaison formée a pour expression

$$(dy)_2 = b'f(y)\,\varphi(y+\mu p)\,dt.$$

Ces deux effets inverses de la décomposition et de la combinaison se produisent en réalité simultanément; on aura donc, en les réunissant,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{(dy)_1 - (dy)_2}{dt} = a(p-y) - b'f(y)\,\varphi(y+\mu p).$$

Cette équation se simplifie si l'on admet que les fonctions f et φ sont les mêmes pour les deux corps, et qu'il y a symétrie entre les effets produits par l'excès de l'un ou de l'autre, ce qui paraît être vrai lorsque les deux gaz se combinent à volumes égaux. Nous admettrons, de plus, que ces fonctions affectent la forme exponentielle : nous aurons donc, en introduisant une nouvelle constante β,

$$\frac{dy}{dt} = a(p-y) - by^{\beta}(y+\mu p)^{\beta}.$$

Introduisons ce qu'on peut appeler la *fraction de dissociation*, c'est-à-dire le rapport $\frac{y}{p}$ de la quantité du composé dissocié à la quantité du composé possible,

$$\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt} = a\left(1-\frac{y}{p}\right) - b\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

La limite est caractérisée par $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0$. Dans le cas particulier de $\beta = 0,5$, elle serait indépendante de la pression.

On peut, au moyen de cette équation, étudier : 1° la marche progressive de la réaction; 2° l'influence de la pression sur la limite; 3° l'influence de l'excès de l'un des éléments sur la limite (action de masse).

11. *Dissociation de l'acide iodhydrique.* — L'étude de l'acide iodhydrique présente plusieurs avantages théoriques. La décomposition commence à des températures de 250° à 440°, déjà assez élevées pour que la loi de Mariotte puisse être considérée comme applicable aux trois gaz en présence. Les deux corps simples, pris à l'état gazeux, se combinent sans condensation. Enfin leur union ne produit qu'un phénomène thermique très peu marqué.

C'est pour ces raisons que j'ai entrepris sur la dissociation de l'acide iodhydrique des expériences méthodiques multipliées qui ont été décrites dans ce recueil ([1]). Les séries les plus comparables à la théorie sont les suivantes :

1° Expériences à 440°, en proportions atomiques, pour l'étude de la grandeur de la limite;

2° Expériences à 350°, en proportions atomiques, pour l'étude de la vitesse de la réaction;

3° Expériences à 440°, l'un des corps étant en excès.

Pour appliquer la théorie précédente, reprenons l'équation générale (n° 10)

$$(1) \qquad \frac{d\frac{y}{p}}{dt} = a\left(1 - \frac{y}{p}\right) - b\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

La limite de la réaction sera donnée par $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0$, c'est-à-dire par l'équation

$$(2) \qquad 1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 145; notes préliminaires à l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, 26 août 1874, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 29 mars 1875, 2 juillet 1877, 16 juillet 1877.

Nous pouvons, dans ces équations, regarder p et y comme représentant les poids absolus, au lieu des nombres de molécules qui leur sont proportionnels.

I. Considérons d'abord le cas des proportions atomiques où $\mu = 0$: l'équation de la limite se réduit à

$$(3) \qquad 1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}.$$

On peut déterminer la constante β en appliquant cette formule à un couple de valeurs (p, y), (p_1, y_1) données par l'expérience, car, en divisant membre à membre et passant aux logarithmes, on a

$$(4) \qquad \log \frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = 2\beta \log \frac{\frac{y}{p}}{\frac{y_1}{p_1}} + (2\beta - 1) \log \frac{p}{p_1}.$$

La constante β étant ainsi obtenue, on peut se servir de la même équation pour calculer la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ à une pression quelconque.

II. Considérons maintenant le cas où l'un des deux éléments est en excès, l'hydrogène par exemple. Une transformation algébrique est nécessaire pour pouvoir comparer la théorie aux expériences telles qu'elles ont été faites jusqu'ici, c'est-à-dire en prenant un poids constant π d'hydrogène et faisant réagir sur lui des poids variables d'iode.

Reprenons l'équation (2)

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1} \left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Si μ exprime le nombre d'équivalents d'hydrogène en excès,

$(\mu+1)$ est le nombre total d'équivalents d'hydrogène par rapport à $1^{éq}$ d'iode. Comme p est le poids de l'acide iodhydrique *possible*, tel qu'il existerait dans le système s'il n'y avait pas dissociation, et comme l'équivalent de l'iode est 128, le poids de l'hydrogène *combinable* est $\frac{1}{128}p$. Puisque π est le poids de l'hydrogène total qu'on rend constant dans les expériences dont il s'agit ici, on a

$$(5) \qquad \mu+1=\frac{\pi}{\frac{1}{128}p}.$$

En remplaçant p par sa valeur déduite de cette formule, l'équation devient

$$(6) \quad 1-\frac{y}{p}=\frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}(128\pi)^{2\beta-1}\frac{1}{(\mu+1)^{2\beta-1}}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Comparons deux expériences faites l'une avec des proportions atomiques, l'autre avec des proportions non atomiques (y_0, p_0), (y, p, μ), et divisons membre à membre les deux équations qui s'y rapportent. Nous aurons

$$(7) \quad 1=\frac{y}{p}+\frac{1-\frac{y_0}{p_0}}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right)^{2\beta}}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}\frac{1}{(\mu+1)^{2\beta-1}}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Lorsqu'on aura, par cette équation, calculé le rapport $\frac{y}{p}$ de l'hydrogène dissocié dans l'acide iodhydrique à l'hydrogène combinable, on pourra en déduire le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène total. Prenons, par exemple, le cas où l'on fait réagir $1^{éq}$ d'hydrogène sur $0^{éq},784$ d'iode et supposons qu'on ait trouvé $\frac{y}{p}=0,163$.

On aura la série de relations

$$\frac{y}{p} = \frac{\text{hydrogène dissocié}}{\text{hydrogène combinable}} = 0,163,$$

$$\frac{\text{hydrogène combinable}}{\text{hydrogène total}} = 0,784,$$

$$\frac{\text{hydrogène en excès}}{\text{hydrogène total}} = 1 - 0,784 = 0,216.$$

Multiplions la première égalité par la seconde :

$$\frac{\text{hydrogène dissocié}}{\text{hydrogène total}} = 0,163 \times 0,784 = 0,128.$$

Additionnons la troisième et la quatrième égalité :

$$\frac{\text{hydrogène libre}}{\text{hydrogène total}} = 0,216 + 0,128 = 344.$$

III. Considérons enfin la marche progressive de la réaction en nous bornant au cas des proportions atomiques. Dans l'équation générale (1) qui donne la vitesse de la réaction, faisons $\mu = 0$ et posons, pour abréger, $\omega = \frac{b}{a} p^{2\beta-1}$. Il vient, toutes réductions faites,

$$(8) \qquad \frac{d\frac{y}{p}}{1 - \frac{y}{p} - \omega \left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}} = a\,dt.$$

Le moyen le plus commode de résoudre cette équation est de se contenter d'une intégration approximative faite de proche en proche. Pour cela, avec l'équation (8), nous calculerons les valeurs successives de $\frac{dt}{d\frac{y}{p}} = \mathrm{F}\left(\frac{y}{p}\right)$ pour différentes valeurs de $\frac{y}{p}$ telles que 0,2; 0,03; ...; 1,0. Nous remplacerons ensuite les différentielles par de simples

différences arithmétiques en admettant qu'entre deux valeurs successives de $\frac{y}{p}$ on ait pour $F\left(\frac{y}{p}\right)$ la valeur moyenne $\frac{F\left(\frac{y}{p}\right)_1 + F\left(\frac{y}{p}\right)_2}{2}$; il viendra

$$(9) \qquad \Delta t = \Delta \frac{y}{p} \times \frac{1}{2}\left[F\left(\frac{y}{p}\right)_1 + F\left(\frac{y}{p}\right)_2\right].$$

On calculera ainsi les valeurs successives de Δt, et, en les additionnant, on obtiendra le temps t cumulé nécessaire pour passer de l'état $\frac{y}{p} = 1$ à tel autre état considéré $\frac{y}{p}$. Le problème sera ainsi complètement résolu.

IV. Appliquons ces procédés de calcul aux principales séries d'expériences faites sur l'acide iodhydrique.

1° A la température de 440°, la réaction est trop rapide pour qu'elle ait pu être suivie bien en détail, et les expériences ont surtout été faites en vue de la grandeur de la limite, malgré les difficultés qui résultent de l'attaque partielle des vases en verre où les gaz sont renfermés.

On peut d'abord déterminer la constante β en appliquant l'équation (4) à un couple de valeurs données par l'expérience, tel que le suivant (*Annales de Chimie et de Physique,* année 1877, t. XII, p. 194 et 196) :

Pression de l'ensemble des gaz, $4^{\text{atm}},5 \quad \frac{y}{p} = 0,24$
» $\quad 0^{\text{atm}},26 \quad \frac{y_1}{p_1} = 0,295$
$\frac{p}{p_1} = 17,30$

On en conclut

$$\beta = 0,553 \ (^1)$$

(1) La valeur de $\frac{b}{a}$ résulte de ce même calcul : on trouve $\frac{b}{a} = 2,890$.

La valeur de la constante β serait un peu modifiée si l'on partait des valeurs suivantes des limites obtenues en tenant compte de l'attaque du

On peut, au moyen de cette constante, calculer la fraction de dissociation $\frac{r}{p}$ pour une pression quelconque, à l'aide de l'équation (6). Voici les résultats obtenus :

Pressions de l'ensemble des deux gaz.	Fraction de dissociation $\frac{r}{p}$		
	Expérience.	Théorie.	
$4^{atm},5$	0,24	0,24	nombre pris comme donnée.
0,95	0,26	0,275	
0,26	0,29	0,29	nombre pris comme donnée.

Avec la même constante, on peut calculer tout ce qui, pour cette même température de 440°, se rapporte au cas où l'un des gaz est en excès. Supposons qu'on fasse réagir une quantité d'hydrogène constante sur des poids variables d'iode, ce qui est le cas des expériences; on obtient :

Composition du mélange gazeux en équivalents.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	
	Expérience.	Théorie.
H + I	0,24	0,24
H + 0,784 I	0,350	0,344
H + 0,527 I	0,547	0,521
H + 0,500 I	»	0,541
H + 0,258 I	0,774	0,753
H + 0,250 I	»	0,760

---

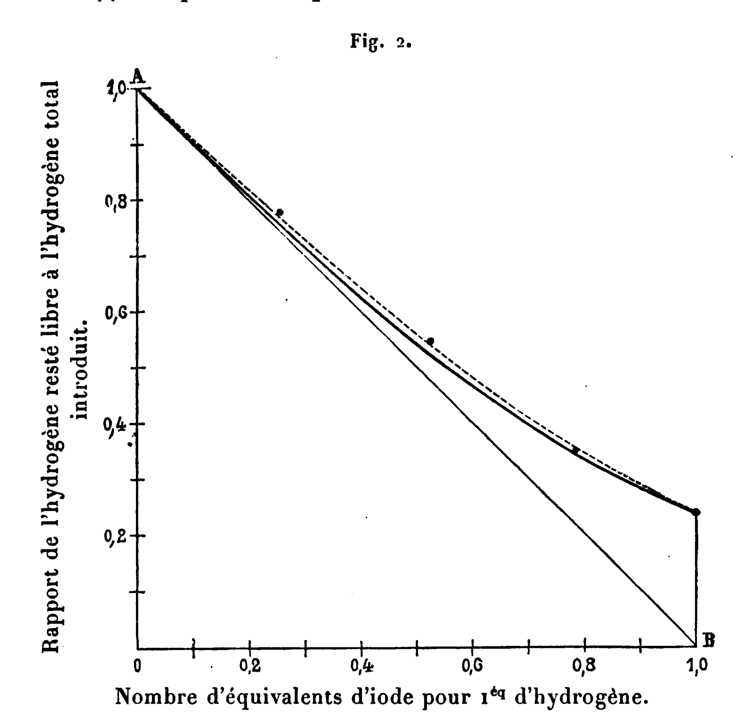
verre [*Mémoire sur la dissociation de l'acide iodhydrique* (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 196)] :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Pression de l'ensemble des gaz, } 4^{atm},5\ldots\ldots & \frac{r}{p} = 0,253 \\ \text{»} \qquad \text{»} \qquad 1,0\ldots\ldots & \frac{r_1}{p_1} = 0,298\end{array}\right\} \frac{p}{p_1} = 4,5.$$

On aurait alors $\beta = 0,584$.

Courbe représentant la comparaison des résultats de la théorie et de l'expérience pour la proportion d'hydrogène resté libre à 440° en présence de quantités variables d'iode.

Fig. 2.



Nombre d'équivalents d'iode pour $1^{éq}$ d'hydrogène.

Echelles : longueurs horizontales : $7^{mm},4$ pour $1^{éq}$ d'iode.
» longueurs verticales : $0^{mm}.74$ pour 0,1 d'hydrogène resté libre par rapport à l'hydrogène total introduit.
Le volume d'hydrogène OA = OB = 1 est constant et en excès par rapport à la vapeur d'iode. Sa pression à 440° est $2^{atm},2$.

La courbe en traits pleins représente les résultats du calcul pour $\beta = 0,553$: la courbe en traits interrompus, pour $\beta = 1$.
Les points ronds représentent les résultats de l'expérience.

On peut représenter géométriquement les différentes quantités qui, dans cette étude, se trouvent liées les unes aux autres (*fig.* 3).

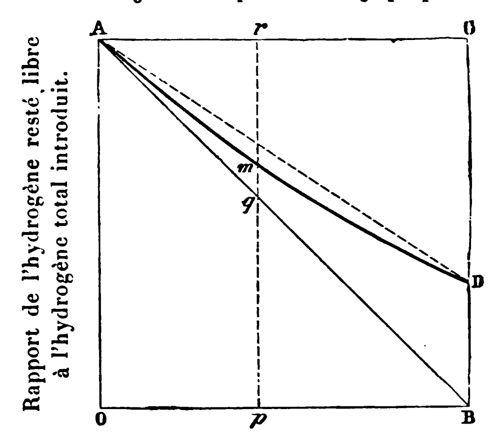
En considérant les volumes gazeux pour un point m de la courbe, pm est le volume d'hydrogène resté libre, mr le volume d'hydrogène combiné et par conséquent le volume d'iode combiné; le volume d'iode introduit $= Ar = rq$ (puisque AB est incliné à 45°) : mq est donc le volume d'iode non combiné.

Le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible est donc celui des longueurs mq et rq.

Si tout l'iode se combinait, la courbe se réduirait à la droite AB.

Si, pour une quantité infiniment petite d'iode, il n'y avait plus dissociation, la courbe serait tangente à AB; c'est ce qui n'a pas lieu.

Fig. 3. — Représentation graphique.



Nombre d'équivalents d'iode pour 1éq d'hydrogène.

Le Tableau suivant montre qu'en changeant la constante β on ne modifie que très peu les résultats correspondant aux proportions non atomiques et exprimés par le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total; ces changements ont, au contraire, une influence considérable sur les résultats correspondant aux proportions atomiques pour différentes pressions.

		Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.				
		$\beta = 0,5$.	$\beta = 0,553$.	$\beta = 0,6$.	$\beta = 1,0$.	
Pression de l'ensemble des deux gaz.	4,5 atm	0,24	0,24	0,24	0,24	(donnée)
	0,95	0,24	0,275	0,293	0,45	
	0,26	0,24	0,295	0,342	0,67	
Proportions non atomiques, le poids d'hydrogène restant constant.	H + 0,784 I.	0,341	0,344		0,354	
	H + 0,527 I.	0,518	0,521		0,535	
	H + 0,500 I.	0,539	0,541		0,560	
	H + 0,258 I.	0,750	0,753		0,765	
	H + 0,250 I.	0,758	0,760		0,772	

Dans le Mémoire publié en 1872 (*Annales de Chimie et de Physique,* année 1872, t. XXVII, p. 303), j'avais pris $\beta = 1$ à titre de première approximation : ce sont mes propres expériences sur l'acide iodhydrique qui m'ont amené à modifier cette valeur. Nous avons vu (n° 7) que la théorie approximative basée sur la probabilité de rencontre des molécules gazeuses dans le cas de pressions suffisamment faibles conduit également à $\beta = 1$; mais cette valeur de la constante donnerait pour la grandeur de la limite des variations beaucoup trop prononcées lorsqu'on change la pression, comme le montrent les nombres ci-dessus. D'après M. Moutier (n° 41), il faudrait prendre $\beta = 0,5$, c'est-à-dire que la dissociation serait indépendante de la pression.

2° A la température de 350°, la réaction devient très lente, et l'expérience a pu donner au moins une idée générale de la vitesse de la réaction : c'est donc surtout à ce point de vue qu'il faut s'attacher.

Les constantes β et $\frac{b}{a}$ se déterminent, de même qu'à 440°, en appliquant l'équation (4) à deux expériences qui expriment l'influence de la pression sur la grandeur de la

limite. Admettons qu'à la pression de 2^{atm} la limite soit 0,186 et à 1^{atm}, 0,232 [1], on trouvera

$$\beta = 0,8, \quad \frac{b}{a} = 4,563.$$

On peut, avec ces nouvelles constantes, calculer, en partant de l'équation (4), la grandeur de la limite à différentes pressions, et l'on trouve les résultats suivants :

Pression de l'ensemble des deux gaz.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ au moment de l'équilibre — Expérience.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ au moment de l'équilibre — Théorie.
atm 4	?	0,148
2	0,186	0,186 (donnée)
1	0,222?	0,232 (donnée)

Maintenant, pour appliquer les formules (8) et (9) à l'étude des progrès de la réaction, il est nécessaire d'emprunter à l'expérience une donnée de plus : ce sera la valeur absolue de a. Elle caractérise très bien la vitesse de la réaction, puisque, d'après l'équation (8), si les calculs

(1) D'après l'expérience, la limite à la pression de 2^{atm} est certainement 0,186, car elle a été obtenue par l'étude des deux systèmes inverses, acide iodhydrique, hydrogène et vapeur d'iode. A la pression de 1^{atm}, les expériences donnent comme plus faible valeur certaine celle de 0,222, obtenue après 377 heures (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 203).

On voit que β est plus grand à 350° qu'à 440°, ce que les considérations développées plus haut (n° 7) pouvaient faire prévoir. Ce changement dans la valeur de β est du reste imposé par les résultats de l'expérience, car, avec $\beta = 0,553$, la vitesse de la réaction que nous allons suivre tout à l'heure n'éprouverait par les changements de pression que des variations beaucoup moins grandes que celles qui ont été observées : d'un autre côté, en prenant β trop grand, il en résulterait pour la grandeur de la limite, en changeant la pression, des variations beaucoup trop fortes.

sont faits pour une certaine valeur de a, les valeurs de Δt se modifieront proportionnellement quand a changera.

Pour déterminer cette constante, nous nous donnerons la tangente à l'origine, c'est-à-dire la valeur de $\frac{d\frac{y}{p}}{dt}$ lorsque $t = 0$ et $\frac{y}{p} = 1$, pour une seule des courbes qui, aux différentes pressions, expriment les variations de $\frac{y}{p}$ en fonction de t : l'équation (1) nous donne à cet effet

$$\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)_1}{dt} = -\, bp^{2\beta-1}.$$

Nous admettrons que, à 4^{atm}, on ait $\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt} = 1$; le calcul de la formule précédente donne alors $b = 0,251$.

Voici les principaux résultats numériques des calculs obtenus par l'application de l'équation (9) :

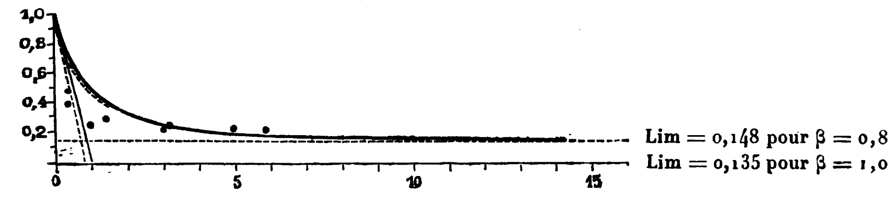
Hydrogène et vapeur d'iode.				Acide iodhydrique à la pression de 2^{atm}.	
Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$.	Valeur du temps t en jours. Pression de 4^{atm}.	Pression de 2^{atm}.	Pression de 1^{atm}.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$.	Temps en jours.
	jour	jour	jour		
1,00	0	0	0	»	»
0,90	0,11	0,17	0,26	0	0
0,80	0,24	0,37	0,56	0,05	0,99
0,70	0,41	0,63	0,95	0,10	2,28
0,60	0,63	0,96	1,46	0,15	4,71
0,50	0,91	1,46	2,18	0,17	6,83
0,40	1,33	2,20	3,36	0,175	7,72
0,30	2,04	3,49	6,10	»	»
0,20	4,07	12,31	»	»	»
Limites adoptées $\frac{y}{p}$ pour $t = \infty$	0,148	0,186	0,292	0,186	∞

Valeurs adoptées pour les constantes...... $\beta = 0,8$, $\frac{b}{a} = 4,563$, $b = 0,251$, d'où $a = 0,055$.

Courbe représentant la comparaison des résultats de la théorie et de l'expérience pour les proportions de gaz restés libres à 350°, au bout de différents nombres de jours, dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode à proportions atomiques.

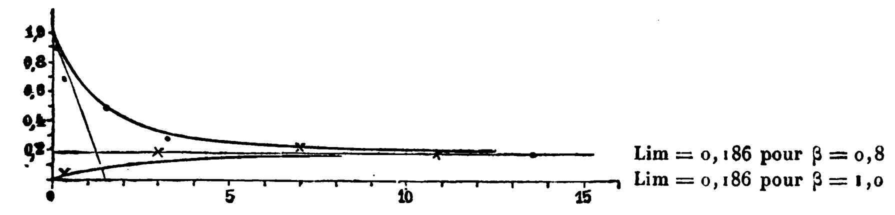
Fig. 4.

Pression = 4^{atm}. — Hydrogène et iode.

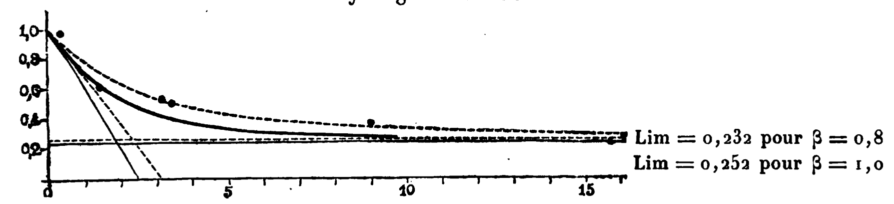


Pression = 2^{atm}.

1° Hydrogène et iode : courbe descendante, points;
2° Acide iodhydrique : courbe montante, croix,



Pression = 1^{atm} — Hydrogène et iode.



Échelles : longueurs horizontales, 4^{mm},8 par jour, soit 0^{mm},2 par heure.
» longueurs verticales, 2^{mm},2 pour 0,1 d'hydrogène libre par rapport à l'hydrogène total.

Les points ronds et les croix représentent les résultats de l'expérience.
Les résultats du calcul sont représentés pour deux hypothèses :

Courbes en traits pleins...... $\beta = 0,8$ $\left(\dfrac{d\dfrac{y}{p}}{dt}\right)$ pour 4^{atm} et $t = 0$ $\left\{\begin{matrix} 1,000 \\ \\ 1,277 \end{matrix}\right.$
» » interrompus. $\beta = 1,0$

Les deux courbes coïncident presque exactement pour la pression de 2^{atm}.

L'écart entre les résultats du calcul et ceux de l'observation est surtout sensible pour la pression de 4^{atm}. Nous avons déjà remarqué (n° 8) qu'il y a en réalité deux phases dans le phénomène suivant la pression [1], et qu'à des pressions suffisamment faibles β se rapproche de 1.

12. *Combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique.* — Les expériences détaillées que M. Friedel a faites sur ce corps [2] peuvent se grouper en trois séries distinctes où il a étudié l'influence de la température, de la pression et de l'excès de l'un des gaz. Les données de l'observation consistent dans la densité du système gazeux ou dans la contraction produite par le mélange des composants. Il faut introduire ces variables dans nos formules.

Les réactions étant très rapides, nous n'avons à nous occuper que de leur limite. Ici la combinaison a lieu avec contraction, car 4^{vol} d'acide chlorhydrique et 4^{vol} d'oxyde de méthyle s'unissent en donnant 4^{vol} de composé gazeux. Mais considérons seulement le moment où l'équilibre est établi, et appelons *à ce moment*, pour *un litre* du mélange, p le poids de combinaison possible. Nous pouvons, en posant $\frac{a}{b} = k$, prendre l'équation générale du n° 10 sous la forme

$$(1) \qquad 1 - \frac{y}{p} = k \left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1} \left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

I. Examinons d'abord le cas des proportions ato-

---

(1) Il ne serait pas impossible qu'à des pressions supérieures à 4^{atm} on eût $\beta = 0,5$, tandis qu'à des pressions très inférieures on eût $\beta = 1,0$. (Voir n° 23, II.) Les expériences réunies ici se trouveraient alors avoir été faites vers des pressions voisines de la limite qui sépare les deux phases du phénomène, et l'on conçoit qu'en voulant les réunir dans une même formule on ait pour β un nombre intermédiaire entre 0,5 et 1,0, soit 0,55 ou 0,60.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 1er semestre, 2 avril 1875, et surtout 2e semestre, p. 160 et 241.

miques où $\mu = 0$, et comparons deux expériences faites à des pressions différentes P et P_1 pour lesquelles on observe les densités d et d_1 prises par rapport à l'air. En appliquant à ces deux systèmes (p, y, P, d) et (p_1, y_1, P_1, d_1) l'équation précédente et divisant membre à membre, on a

$$\frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \frac{p^{2\beta-1}}{p_1^{2\beta-1}}.$$

On peut déduire facilement de la pression P et de la densité d observées le poids p par litre de tout le système formé par la combinaison et ses deux éléments. En effet, à une température t, 1^{lit} d'un gaz à la pression P et ayant la densité d par rapport à l'air pèse

$$p = \frac{1,293}{1 + \alpha t} \frac{P}{760} d.$$

Donc $\frac{p}{p_1} = \frac{Pd}{P_1 d_1}$ et l'équation devient

$$(2) \qquad \frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \frac{(Pd)^{2\beta-1}}{(P_1 d_1)^{2\beta-1}}.$$

La fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ peut se déduire de la densité d du système, seule donnée par l'expérience. La combinaison se forme avec condensation de moitié; un mélange fait à proportions atomiques des deux éléments à l'état de liberté aurait pour densité δ; s'ils étaient entièrement combinés, le gaz aurait une densité double 2δ. Dans le cas de la dissociation, il y a une fraction $\frac{y}{p}$ du système gazeux qui est dissociée, et l'on observe la densité d. Les

volumes qu'il faudrait mélanger sans changement chimique, pour obtenir ce résultat, seront proportionnels :

Pour la portion dissociée, à....... $\dfrac{\left(\dfrac{y}{p}\right)}{\delta}$

Pour la portion combinée, à.... $\dfrac{1-\dfrac{y}{p}}{2\delta}$

Pour tout l'ensemble, à.......... $\dfrac{1}{d}$

On a donc

$$\frac{1}{d}=\frac{\left(\dfrac{y}{p}\right)}{\delta}+\frac{1-\left(\dfrac{y}{p}\right)}{2\delta},$$

d'où l'on tire

(3) $$\frac{y}{p}=\frac{2\delta}{d}-1.$$

Appliquons d'après cela ([1]) l'équation (2) au couple suivant de données de l'expérience :

$P=1100^{mm}$, $d=1,611$, d'où l'on tire $\dfrac{y}{p}=0,790$

$P_1=670^{mm}$, $d_1=1,537$, » $\dfrac{y_1}{p_1}=0,876$

([1]) Dans ce calcul, on a quelque embarras pour choisir la valeur numérique de 2δ.

La densité théorique 2δ de la combinaison toute formée d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique s'unissant à volumes égaux et avec condensation de moitié serait, d'après les équivalents,

$$2\delta=\tfrac{1}{2}\,0,0692\times 82,5=2,854,\quad \text{d'où}\quad \delta=1,427.$$

Mais, en réalité, le mélange gazeux employé par M. Friedel n'était pas formé d'équivalents égaux, c'est-à-dire de volumes égaux des deux gaz. Il contenait 119^{vol} d'oxyde de méthyle pour 100^{vol} d'acide chlorhydrique. Une pareille composition conduit à la densité 1,442 pour le cas du mélange physique des éléments (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 2e semestre, p. 241). Nous avons pris dans les calculs relatifs à la pression $\delta=1,442$, soit $2\delta=2,884$. On pourrait faire les calculs plus rigoureusement, mais les résultats seraient sensiblement les mêmes.

En passant aux logarithmes, on trouve par le calcul ([1])

$$\beta = 1,22.$$

Cette seule constante étant ainsi obtenue, on peut, avec la même équation (2), calculer la fraction de dissociation à une pression quelconque P, par comparaison avec les données fournies par l'expérience pour une certaine pression telle que 670^{mm}; on a, tous calculs faits,

$$(4) \qquad 1 = \frac{y}{p} + 0,00003612 \frac{P^{1,44}}{\left(1+\frac{y}{p}\right)^{1,44}} \left(\frac{y}{p}\right)^{2,44}.$$

Cette équation se résout par essais successifs.

Voici quelques exemples des résultats de ces calculs qui sont assez laborieux sans être difficiles. Ils sont complètement identiques à ceux de l'expérience dans les limites des pressions employées par M. Friedel, c'est-à-dire entre 670^{mm} et 1100^{mm}. Au-dessus et au-dessous, la théorie indique des variations considérables dans la dissociation; à une pression de $\frac{1}{1000}$ d'atmosphère, il n'existerait plus que 0,000 005 de la masse à l'état de combinaison :

([1]) Supposons qu'on prenne pour $\frac{y}{p}$ les valeurs calculées avec la densité théorique $2\delta = 2,854$; on aurait :

$$P = 1100^{mm}, \quad d = 1,611, \quad \frac{y}{p} = 0,772;$$

$$P = 670^{mm}, \quad d = 1,537, \quad \frac{y}{p} = 0,857;$$

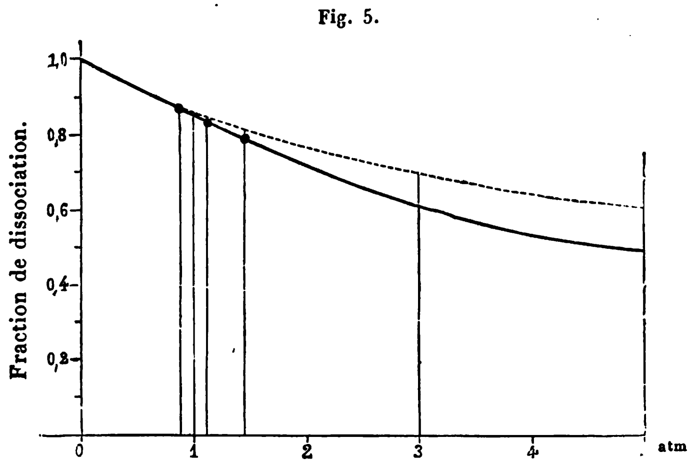
et le même calcul donnerait $\beta = 1,131$.

Mais les résultats, y compris ceux qui correspondent à l'excès de l'un des gaz, resteraient sensiblement les mêmes.

Pressions P exprimées		Densité d rapportée à l'air d'après l'expérience.	Fraction de dissociation, $\frac{y}{p}$.		
en millimètres de mercure.	en atmosphères.		Expérience.	Théorie avec $\beta = 1,22$.	Théorie avec $\beta = 1$.
mm	atm				
0,76	0,001	»	»	0,999995	0,999835
670	0,882	1,537	0,876	0,99980	0,876
760	1,000	1,550	0,860	0,876	0,863
850	1,118	1,568	0,843	0,839	0,850
1100	1,447	1,611	0,790	0,790	0,817
2280	3,000	»	»	0,618	0,702
3800	5,000	»	»	0,490	0,607

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour la dissociation à différentes pressions de la combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique.

Fig. 5.



Pressions en atmosphères.

Échelles : 2^{mm} pour 100^{mm} de pression, soit $15^{mm},2$ pour 1^{atm};
5^{mm} pour 0,1 de la masse dissociée.

La courbe en traits pleins représente les résultats du calcul pour $\beta = 1,22$;
la courbe en traits interrompus, pour $\beta = 1,00$.
Les points ronds représentent les résultats de l'expérience.

II. Considérons maintenant le cas où l'un des éléments est en excès, l'acide chlorhydrique par exemple, et reprenons l'équation générale

$$(5)\qquad 1-\frac{y}{p}=k\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}p^{2\beta-1}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Dans cette expression, p représente le poids de 1^{lit} du mélange donné par le composé actuellement existant et les produits de la dissociation, c'est-à-dire la quantité de combinaison *possible*, mais sans y compter l'acide chlorhydrique introduit en excès; ce dernier a un poids égal à $\frac{36,5}{82,5}\mu p$, puisque $\frac{36,5}{82,5}p$ est le poids d'acide chlorhydrique *combinable*. Le poids du système est $p+\frac{36,5}{82,5}\mu p$; il est lié à la pression P et à la densité d de ce système pris tout entier par l'égalité qui exprime le poids d'un gaz en fonction de la densité, de la température et de la pression, soit, puisque le volume est égal à 1^{lit},

$$p+\frac{36,5}{82,5}\mu p=\frac{1,293}{1+\alpha t}\,\frac{\mathrm{P}d}{760}.$$

Introduisons dans l'équation générale (1) la valeur de p résultant de cette formule; il vient

$$(6)\qquad 1-\frac{y}{p}=\mathrm{C}k\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}\frac{\mathrm{P}^{2\beta-1}d^{2\beta-1}}{\left(1+\frac{36,5}{82,5}\mu\right)^{2\beta-1}}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Exprimons maintenant la densité d du système en fonction de $\frac{y}{p}$ et de μ.

Soit δ la densité qu'aurait par rapport à l'air le mélange physique à équivalents égaux d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique : on sait que, s'ils étaient intégralement combinés, la densité de leur combinaison gazeuse serait 2δ.

Examinons quels sont, dans le volume de 1^{lit} où l'on considère chacun des gaz, à la pression P, les poids et les volumes respectifs du composé à l'état de combinaison, du composé dissocié et de l'acide chlorhydrique en excès : cela revient à évaluer les volumes de chacun des gaz mesurés séparément à la pression P qu'il faudrait mélanger pour obtenir l'état chimique actuel du système.

En général, si π est le poids d'un gaz, V son volume, D sa densité par rapport à l'air et P sa pression, on a, à la température t,

$$(7) \qquad V = \frac{1+\alpha t}{1,293}\,\frac{760}{P}\,\frac{\pi}{D}.$$

Le composé à l'état de combinaison pèse $(p-y)$; sa densité est 2δ : son volume est donc

$$\frac{1+\alpha t}{1,293}\,\frac{760}{P}\,\frac{p-y}{2\delta}.$$

Le composé dissocié pèse y; sa densité moyenne est δ : son volume est donc

$$\frac{1+\alpha t}{1,293}\,\frac{760}{P}\,\frac{y}{\delta}.$$

Quant à l'acide chlorhydrique en excès, son poids est μ fois celui qui se trouve dans le poids p de composé; or, si ce poids p était entièrement dissocié, son volume serait $\frac{1+\alpha t}{1,293}\,\frac{760}{P}\,\frac{p}{\delta}$, et le volume de l'acide chlorhydrique qui y est contenu serait $\frac{p}{2\delta} \times \frac{1+\alpha t}{1,293}\,\frac{760}{P}$: le volume de l'acide chlorhydrique en excès est donc $\frac{\mu p}{2\delta} \times \frac{1+\alpha t}{1,293} \times \frac{760}{P}$.

Réunissons ces trois volumes : nous aurons le volume total du système (1^{lit}) égal à

$$\frac{1+\alpha t}{1,293}\,\frac{760}{P}\left(\frac{p-y}{2\delta}+\frac{y}{\delta}+\frac{\mu p}{2\delta}\right)=\frac{p}{2\delta}\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)\frac{1+\alpha t}{1,293}\,\frac{670}{P}.$$

Mais le poids de ce système est

$$p + \frac{36,5}{82,5}\mu p = p\left(1 + \mu \cdot \frac{36,5}{82,5}\right).$$

La densité par rapport à l'air est donc, en appliquant l'équation (7)

$$(8) \qquad d = \frac{1 + \mu \cdot \dfrac{36,5}{82,5}}{1 + \dfrac{y}{p} + \mu} \cdot 2\delta.$$

L'équation générale (6) devient, en remplaçant d par cette valeur et en réunissant toutes les constantes en une seule ω,

$$(9) \qquad 1 - \frac{y}{p} = \omega\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} P^{2\beta-1} \frac{\left[1 + \dfrac{\mu}{\left(\dfrac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}}{\left(1 + \dfrac{y}{p} + \mu\right)^{2\beta-1}}.$$

Les conditions réelles de l'expérience de M. Friedel consistaient : à mesurer séparément les volumes des deux gaz libres à une pression P ; à les mélanger, ce qui détermine une combinaison partielle ; puis à mesurer de nouveau le volume du système en le ramenant à la pression P. Il s'agit de savoir quelle sera la diminution de volume.

Pour cela, reportons-nous aux calculs de tout à l'heure. La combinaison, quand elle est complète, a lieu avec contraction de moitié. Puisque 2δ est la densité du composé non dissocié et δ la densité du mélange physique de ses deux éléments, le volume du poids p de ce mélange est proportionnel à $\frac{p}{\delta}$, le volume de chacun des deux éléments qui y entrent à $\frac{p}{2\delta}$, et le volume de μ équivalents d'acide chlorhydrique en excès à $\frac{\mu p}{2\delta}$. Le volume total *avant la réaction* est donc proportionnel à

$$\frac{p}{\delta} + \frac{\mu p}{2\delta} = \frac{p}{2\delta}(2 + \mu).$$

Les volumes après la réaction sont proportionnels : pour le poids combiné $(p-y)$, à $\frac{p-y}{2\delta}$; pour le poids y dissocié, à $\frac{y}{\delta}$; pour l'excès d'acide chlorhydrique, toujours à $\frac{\mu p}{2\delta}$; soit en tout

$$\frac{p-y}{2\delta}+\frac{y}{\delta}+\frac{\mu p}{2\delta}=\frac{p}{2\delta}\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right).$$

La différence des volumes avant et après la réaction, c'est-à-dire la contraction absolue, est donc proportionnelle à

$$\frac{p}{2\delta}(2+\mu)-\frac{p}{2\delta}\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)=\frac{p}{2\delta}\left(1-\frac{y}{p}\right).$$

La contraction relative γ, c'est-à-dire le rapport au double du volume du gaz le moins abondant, ou à $2\frac{p}{2\delta}$, sera donc

$$(10)\qquad \gamma=\frac{p}{2\delta}\left(1-\frac{y}{p}\right):\frac{2p}{2\delta}=\frac{1}{2}\left(1-\frac{y}{p}\right),$$

d'où

$$(11)\qquad \frac{y}{p}=1-2\gamma.$$

L'excès ε de l'un des éléments, rapporté au volume total du mélange *avant la réaction*, peut se calculer d'après les mêmes valeurs que nous venons de déterminer pour les volumes. Le volume de l'acide chlorhydrique en excès est proportionnel à $\frac{\mu p}{2\delta}$; le volume total du mélange, *avant* la réaction, est proportionnel à $\frac{p}{2\delta}(2+\mu)$; on a donc, en les divisant l'un par l'autre,

$$(12)\qquad \varepsilon=\frac{\mu p}{2\delta}:\frac{p}{2\delta}(2+\mu)=\frac{\mu}{2+\mu},$$

d'où

$$(13)\qquad \mu=\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}.$$

Remplaçons maintenant $\frac{y}{p}$ et μ par leurs valeurs dans l'équa-

tion générale (9), et réunissons toutes les constantes en une seule k''. Il vient, tous calculs faits,

$$(14)\qquad \gamma = k''(1-2\gamma)^{\beta}P^{2\beta-1}\frac{\left(1-2\gamma+\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\beta}}{\left(1-\gamma+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{2\beta-1}},$$

soit, dans le cas des proportions atomiques,

$$\gamma_1 = k''\frac{(1-2\gamma_1)^{2\beta}P^{2\beta-1}}{(1-\gamma_1)^{2\beta-1}}.$$

Si l'on compare deux expériences à proportions atomiques et non atomiques où la pression P soit la même, comme dans les expériences de M. Friedel, on aura, en divisant membre à membre,

$$(15)\qquad \gamma = \gamma_1\frac{(1-\gamma_1)^{2\beta-1}}{(1-2\gamma_1)^{2\beta}}(1-2\gamma)^{\beta}\frac{\left(1-2\gamma+\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\beta}}{\left(1-\gamma+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{2\beta-1}}.$$

Pour comparer numériquement les résultats de la théorie à ceux de l'expérience, nous reprendrons l'équation (9), qui donne la fraction de décomposition $\frac{y}{p}$ en fonction de l'excès μ exprimé en équivalents. Appliquons-la successivement à deux expériences en proportions atomiques (y_1) et non atomiques (y), où le poids p par litre de la combinaison *possible* soit le même et où la pression P du système tout entier après la réaction soit la même : c'était précisément le cas des expériences de M. Friedel. En divisant les équations membre à membre, on aura

$$(16)\qquad 1 = \frac{y}{p} + \frac{1-\frac{y_1}{p_1}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}}\left(1+\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta-1}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}\frac{\left(1+\frac{\mu}{\frac{y}{p}}\right)^{\beta}}{\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)^{2\beta-1}}.$$

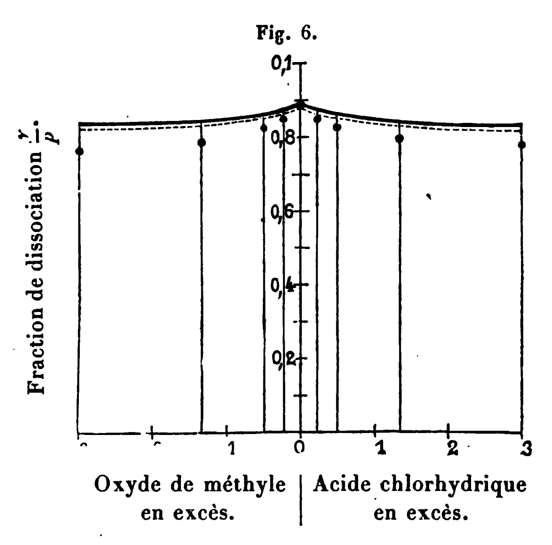
Cette équation peut se résoudre par essais successifs, en s'aidant d'interpolations. On peut, d'ailleurs, au moyen des formules (13) et (11), calculer les valeurs de μ et de $\frac{y}{p}$ qui correspondent, dans les expériences de M. Friedel, aux valeurs qu'il donne pour γ et ε.

Voici les résultats de ces calculs :

DONNÉES. — Excès		RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE. Contraction relative γ.		Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$, calculée d'après γ.		RÉSULTATS DE LA THÉORIE. Fraction de dissociation, $\frac{y}{p}$. Mêmes valeurs, quel que soit celui des deux éléments en excès.		
rapportés au volume total.	exprimés en équivalents.	Excès d'oxyde de méthyle.	Excès d'acide chlorhydr.	Excès d'oxyde de méthyle.	Excès d'acide chlorhydrique.	$\beta = 1,22$, $\gamma_1 = 0,058$.	$\beta = 1,00$, $\gamma_1 = 0,058$.	$\beta = 1,22$, $\gamma_1 = 0,064$.
0	0	0,058	0,058	0,884	0,884	**0,884** (base des calculs)	0,884	0,872 (base des calculs)
»	0,182	»	»	»	»	**0,875**	0,874	»
0,10	0,222	0,077	0,077	0,846	0,846	**0,871**	»	»
»	0,330	»	»	»	»	**0,868**	0,868	»
0,20	0,500	0,089	0,086	0,822	0,828	**0,862**	»	0,850
»	0,571	»	»	»	»	**0,859**	0,858	»
»	0,750	»	»	»	»	**0,856**	0,853	»
0,40	1,333	0,108	0,104	0,784	0,792	**0,845**	0,839	0,828
0,60	3,000	0,118	0,112	0,764	0,776	**0,833**	0,818	0,816

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie, pour la dissociation de la combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique en présence d'un excès de l'un des composants.

Fig. 6.



Excès μ de l'un des gaz exprimés en équivalents.
Échelles : 10^{mm} pour chaque équivalent en excès.
» 50^{mm} pour 0,1 de la masse dissociée.

La courbe en traits pleins représente les résultats de la théorie avec $\beta = 1,22$ pour une contraction 0,058 dans le cas d'équivalents égaux des deux gaz (soit 0,884 de la masse dissociée), ce qui est le nombre obtenu par l'expérience directe.

La courbe en traits interrompus représente les résultats de la théorie avec $\beta = 1,22$ pour une contraction 0,064 dans le cas d'équivalents égaux des deux gaz (soit 0,872 de la masse dissociée), ce qui se rapproche de nombres obtenus dans d'autres séries d'expériences.

La théorie donne des résultats qui, tout en étant d'accord d'une manière générale avec ceux de l'expérience, sont notablement plus forts en valeur absolue, mais ces différences se conçoivent facilement.

D'abord, les expériences de M. Friedel ne peuvent être

regardées que comme approximatives. On peut remarquer, par exemple, que la contraction 0,058, observée dans la série où l'un des éléments est en excès et où la pression est voisine de 760^{mm}, conduit à une valeur de la fraction de dissociation $\frac{y}{p} = 0,884$ pour le cas d'équivalents égaux, tandis que les mesures de densité faites pour ce cas à la pression de 760^{mm} donnent $d = 1,550$, d'où $\frac{y}{p} = 0,860$.

En second lieu, la théorie suppose que les gaz employés suivent la loi de Mariotte, ce qui n'a certainement pas lieu, parce qu'ils sont ici très voisins de leur point de liquéfaction. On peut remarquer que l'écart s'amoindrit lorsque l'acide chlorhydrique est en excès : or, c'est précisément celui des deux gaz qui, étant le moins liquéfiable, doit se rapprocher davantage de la loi de Mariotte.

Les écarts de la compressibilité de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique, par rapport à la loi de Mariotte, doivent surtout affecter la série d'expériences relatives à l'influence de la pression sur la densité du mélange gazeux. Lorsque la pression augmente, la dissociation diminue et il en résulte une augmentation dans la densité du mélange ramenée par le calcul à 0° et 760^{mm}. Mais en même temps la densité augmente plus que ne l'indiquerait la loi de Mariotte. L'augmentation constatée par l'expérience est due à ces deux causes distinctes que l'on ne peut pas séparer.

Les expériences de M. Friedel doivent donc tendre à exagérer l'influence de la pression sur la dissociation : elle est, en effet, incomparablement plus grande pour l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique que pour l'hydrogène et la vapeur d'iode.

On voit en même temps, d'après ces considérations, que la valeur de β calculée tout à l'heure est trop grande;

il faudrait en réalité la rapprocher de 1 : les résultats relatifs à l'influence de l'excès de l'un des éléments resteraient, comme on l'a vu, presque exactement les mêmes.

13. *Dissociation du bicarbonate de chaux.* — Appliquons notre théorie générale à la dissociation des dissolutions de bicarbonate de chaux et de bicarbonate de baryte, étudiée avec tant de précision par M. Schlœsing (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 24 juin et 8 juillet 1872). On a, dans un litre d'eau, un certain poids p de carbonate de chaux en dissolution; il reste constant, parce que l'eau est toujours maintenue en présence d'un excès de carbonate de chaux non dissous qui est, comme on sait, extrêmement peu soluble. Cette eau est placée en présence d'une atmosphère d'acide carbonique dont la tension reste constante pendant toute l'expérience et d'où résulte un poids x de gaz dissous dans un litre d'eau. L'acide carbonique ainsi dissous se combine en partie au carbonate neutre dissous lui-même dans de l'eau et donne un poids y de bicarbonate qui reste à l'état de dissolution. On peut admettre au contraire que l'acide carbonique ne se combine pas sensiblement au carbonate neutre en excès resté non dissous, car c'est seulement dans les dissolutions que le contact est intime et immédiat.

Pour déterminer la relation entre y et x, remarquons que l'équilibre qui s'établit ici presque instantanément n'a lieu que parce que, dans un temps donné, il y a autant de bicarbonate formé que de bicarbonate décomposé. C'est la chaleur qui produit la décomposition, quoique l'expérience se fasse aux températures ordinaires : c'est l'affinité chimique qui produit la combinaison. Le poids de bicarbonate détruit dans un temps donné est donc proportionnel à sa masse y. Le poids de bicarbonate formé dans le

même temps dépend des masses p et x de carbonate neutre et d'acide carbonique en état de réagir l'un sur l'autre; d'après ce que nous avons développé précédemment (n° 6), ce poids de bicarbonate est proportionnel au produit de certaines puissances des masses p et x, par exemple à $p^\beta x^\beta$. On peut donc écrire l'égalité

$$p^\beta . x^\beta = K'y,$$

β et K' étant des constantes. On tire de là

$$x^\beta = \frac{K'}{p^\beta} y.$$

En appelant K la quantité $\frac{K'}{p^\beta}$ qui est constante pour une même température, il vient

$$x^\beta = Ky.$$

C'est précisément l'équation à laquelle M. Schlœsing est arrivé par l'expérience, car il a trouvé :

Pour le carbonate de chaux : $x^{0,37866} = 0,92128\, y$,
— baryte : $x^{0,38045} = 0,534726\, y$;

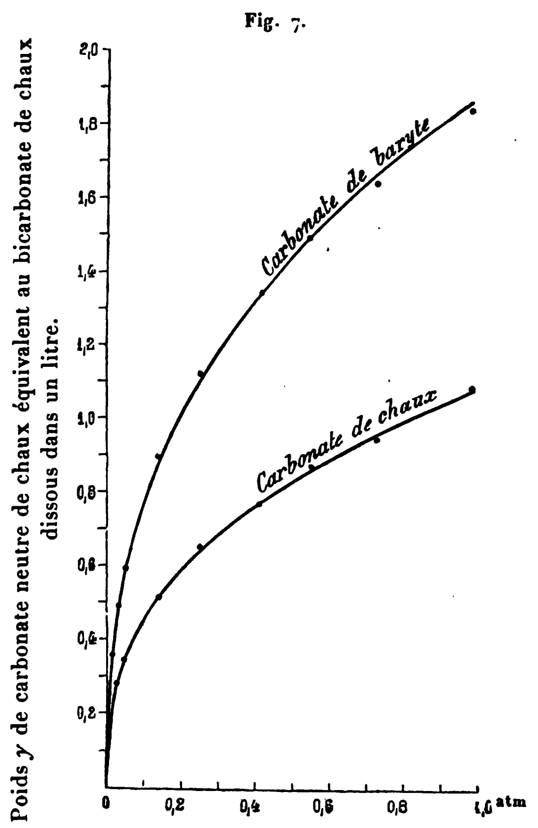
et il a annoncé une loi analogue pour un grand nombre d'autres sels.

On voit que, dans la réaction de l'acide carbonique sur les carbonates de chaux et de baryte, l'exposant β a une même valeur, $\beta = 0,38$.

La comparaison des nombres que donne l'expérience avec ceux qui résultent des formules est donnée par les tracés graphiques ci-après, qui ne font que reproduire les tableaux numériques donnés par M. Schlœsing dans son Mémoire : la concordance est presque absolue.

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour la dissociation d'une dissolution de bicarbonate de chaux en présence d'une atmosphère d'acide carbonique de pression variable.

Fig. 7.



Tensions y de l'acide carbonique gazeux exprimées en atmosphères.

Échelles : 49^{mm} pour une atmosphère; 49^{mm} pour un gramme de carbonate neutre de chaux dissous à l'état de bicarbonate dans un litre d'eau.

§ II. — Dissociation des systèmes non homogènes.

14. *Théorie générale.* — Considérons un système non homogène, formé par un corps composé et les produits de sa dissociation. Supposons, par exemple, que l'on chauffe du carbonate de chaux à l'état de morceaux compactes, comme dans les expériences classiques de M. Debray : c'est le cas où les deux produits de la dissociation sont, l'un gazeux, l'autre solide. Le phénomène observé est la résultante de deux actions inverses : si le carbonate de chaux se décompose, l'acide carbonique peut également se combiner à la chaux ; seulement les réactions qu'il y a lieu de considérer ici sont des réactions *superficielles*.

Soient, dans un volume V, porté tout entier à la même température, P le poids total du système et (P — Y) le poids actuel du carbonate de chaux ; il a déjà donné ainsi, d'après les valeurs des équivalents, $\frac{28}{50}$Y de chaux et $\frac{22}{50}$Y d'acide carbonique répandu dans le volume V. La tension de ce gaz est proportionnelle à $\frac{22\,Y}{50\,V}$.

1° La combinaison partielle de l'acide carbonique déjà formé avec la chaux déjà mise en liberté s'effectue exclusivement à la surface des morceaux de calcaire. Ces morceaux sont recouverts, sur toute leur étendue, d'une sorte d'enduit plus ou moins épais de chaux caustique, mais c'est seulement sur la dernière couche superficielle que tend à s'exercer l'action de l'acide carbonique. La quantité $(dY)_2$ de carbonate de chaux ainsi reformé dans le temps dt est donc, d'après les principes admis, proportionnelle d'un côté à cette même surface S, de l'autre à la *tension* de l'acide carbonique ou à une fonction f de cette

tension. On a ainsi

$$(dY)_2 = bSf\left(\frac{Y}{V}\right)dt.$$

2° La décomposition du carbonate de chaux peut se faire à l'intérieur même des morceaux compactes de calcaire ; mais l'acide carbonique qui tend à se former à l'intérieur de ces morceaux doit, avant de se dégager, traverser les différentes couches déjà plus ou moins décomposées : il peut s'y recombiner avec la chaux, et l'intérieur de la substance se trouve ainsi être le siège d'une foule de réactions qui se passent chacune pour leur compte. Le dégagement définitif et seul mesurable est celui qui se fait à la surface S présentée par le calcaire à l'absorption de la chaleur. C'est celui de l'acide carbonique qui se répand dans le volume V non occupé par le carbonate de chaux. Nous admettrons donc que cette quantité de gaz dégagé (dY) est proportionnelle à la surface S, et nous poserons

$$(dY)_1 = aSdt.$$

Réunissons les deux actions élémentaires ; il vient

$$\frac{dY}{dt} = \frac{(dY)_1 - (dY)_2}{dt} = aS - bSf\left(\frac{Y}{V}\right) = S\left[a - bf\left(\frac{Y}{V}\right)\right].$$

Lorsque l'équilibre sera atteint, on aura $\frac{dY}{dt} = 0$, ou

$$f\left(\frac{Y}{V}\right) = \frac{b}{a}.$$

Ainsi le phénomène *est limité par une tension* $\frac{Y}{V}$ *qui est constante, quels que soient le poids et l'état de division du calcaire employé* : c'est ce que montrent les expériences de M. Debray.

Seulement, toutes choses étant égales d'ailleurs, on

tendra vers la limite d'autant plus vite que l'état de division, c'est-à-dire la surface S correspondant à un même poids, sera plus grand.

15. *Oscillations dans la limite de dissociation pour certains systèmes non homogènes.* — On conçoit en même temps, d'après le raisonnement qui précède, que la limite caractéristique de la dissociation puisse, dans certains cas spéciaux, ne pas être bien nette et même osciller entre certaines valeurs : ces anomalies seront dues au défaut même d'homogénéité du système. Il peut, en effet, se présenter des cas où la combinaison, tout en se faisant en même temps que la décomposition, soit tellement lente que toutes sortes de circonstances accidentelles influent sur elle. C'est ce que tendent à montrer les expériences de M. Naumann sur certains sels hydratés, ainsi que celles de M. Joulin sur les carbonates de manganèse ou d'argent (¹).

La loi de la tension-limite, pour les systèmes non homogènes, résume le mieux tout l'ensemble du phénomène ; seulement il ne faut pas y voir autre chose que le résultat d'un équilibre qui peut quelquefois subir certaines perturbations. Mais la loi apparaît dans toute sa netteté quand la réaction est nettement réversible, quand la décomposition et la combinaison se font d'une manière suffisamment rapide, quand les produits de la dissociation ne subissent aucune modification chimique ni physique par l'action prolongée de la chaleur.

16. *Acide carbonique et ammoniaque.* — La combinaison partielle de l'acide carbonique et de l'ammoniaque anhydre,

---

(¹) Expériences de M. Naumann : *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1874. — Expériences de M. Joulin, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1873, t. XXX, p. 276.

étudiée expérimentalement par MM. Naumann et Horstmann [1], est un exemple très net d'un cas de dissociation où les deux éléments entrent en combinaison avec des volumes gazeux différents. On sait, en effet, que 2^{vol} d'acide carbonique s'unissent à 4^{vol} d'ammoniaque. Il n'y a plus alors symétrie d'action entre les deux éléments, suivant que c'est l'un ou l'autre qui est en excès.

La théorie générale présentée ci-dessus (n° 6) exprime mathématiquement cette dissymétrie. On peut admettre que, si p et p' sont les poids des deux gaz pour l'unité de volume, la quantité de composé formé dans l'unité de temps est proportionnelle à pp'^2.

I. Dans le cas particulier qui nous occupe, appelons : p_2 la pression partielle exercée par l'acide carbonique libre; p_3 la pression partielle exercée par l'ammoniaque libre.

Ces pressions sont proportionnelles aux poids p et p' dans l'unité de volume : la quantité de composé formé dans l'unité de temps peut donc, en appelant k' une constante, se représenter par

$$k' p_2 p_3^2.$$

Mais, en même temps que les deux gaz s'unissent, le composé formé se détruit en partie par l'action de la chaleur. La quantité des deux gaz redevenus libres ne dépend que de la chaleur reçue par la masse du composé déjà formé; comme ce composé est solide, on peut répéter ici ce que nous avons dit à propos de la dissociation du carbonate de chaux (n° 14) : il n'y a pas lieu de se préoccuper des réactions qui se passent, chacune pour leur compte, dans l'intérieur de la masse. Le dégagement définitif et seul mesurable de gaz est celui qui se fait à la surface S. Il

(1) M. Horstmann : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 12 mai 1877, t. CLXXXVII.

est donc indépendant de la composition de l'atmosphère ambiante, et, pour une même température, nous pouvons le représenter par une constante k.

Dès lors, l'équilibre, où il se forme autant de composé qu'il s'en détruit, est caractérisé par l'équation suivante,

$$k = k' p_2 p_3^2,$$

ou, en réunissant les constantes en une seule C,

$$p_2 p_3^2 = C.$$

II. Pour pouvoir comparer les résultats de cette formule avec ceux de l'expérience, nous la transformerons en y introduisant la pression P correspondant à l'excès de l'un des gaz, et la pression partielle p_1 exercée par l'ensemble du gaz qui se trouve en moindre quantité et de la quantité équivalente de l'autre gaz; p_1 est ainsi la pression correspondante à la quantité de composé *possible* dans ce mélange gazeux.

Considérons, par exemple, le cas où l'acide carbonique p_2 est en excès par rapport à l'ammoniaque p_3. Comme 1vol d'acide carbonique se combine à 2vol d'ammoniaque, la quantité de composé *possible* correspond à $p_3 + \frac{1}{2} p_3 = \frac{3}{2} p_3$, et l'acide carbonique en excès par rapport à ce composé possible correspond à $\left(p_2 - \frac{1}{2} p_3\right)$. On a donc

$$p_1 = \frac{3}{2} p_3,$$

$$P = p_2 - \frac{1}{2} p_3.$$

On tire de là

$$p_3 = \frac{2}{3} p_1,$$

$$p_2 = P + \frac{1}{3} p_1.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation obtenue plus haut, on a

$$\frac{4}{9}p_1^2\left(\mathrm{P}+\frac{1}{3}p_1\right)=\mathrm{C}.$$

Dans le cas où l'ammoniaque serait en excès, on trouverait de même

$$\frac{1}{3}p_1\left(\mathrm{P}+\frac{2}{3}p_1\right)^2=\mathrm{C}.$$

Dans le cas où les deux gaz sont en proportions équivalentes, on a $\mathrm{P}=0$; p_1 devient la tension de vapeur p due à la dissociation du composé solide placé dans le vide, et les deux équations se réduisent à

$$\frac{4}{27}p^3=\mathrm{C}.$$

D'après cette valeur de la constante, les équations peuvent s'écrire :

Acide carbonique en excès.. $\quad \frac{4}{9}p_1^2\left(\mathrm{P}+\frac{1}{3}p_1\right)=\frac{4}{27}p^3$

Ammoniaque en excès ..... $\quad \frac{1}{3}p_1\left(\mathrm{P}+\frac{2}{3}p_1\right)^2=\frac{4}{27}p^3$

Posons maintenant

$$\frac{\mathrm{P}}{p}=x,\quad \frac{p_1}{p}=y.$$

Les équations deviennent, toutes réductions faites :

Acide carbonique en excès .... $\quad (3x+y)y^2=1$

Ammoniaque en excès .... $\quad y\left(\frac{3}{2}x+y\right)^2=1$

Ces relations sont indépendantes de la constante C, c'est-

à-dire de la valeur absolue de p : ainsi *la loi qui exprime l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments est la même à toute température.*

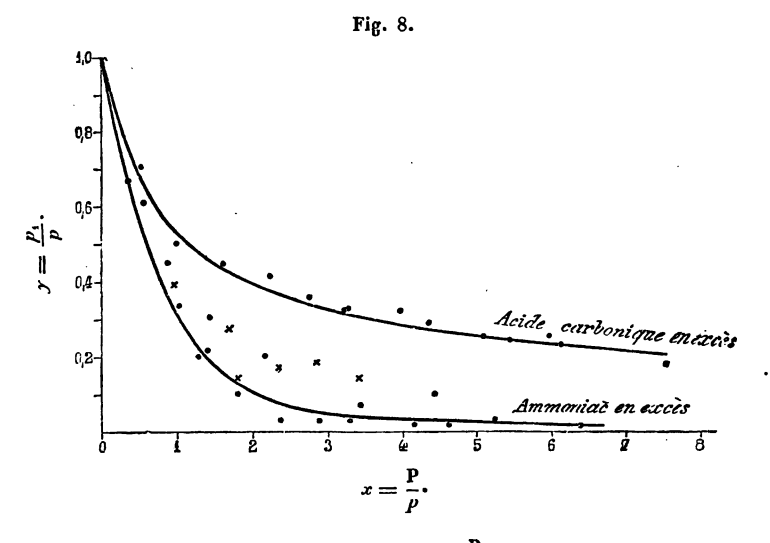
Ces mêmes formules ont été obtenues par M. Horstmann par une méthode toute différente, fondée sur la théorie mécanique de la chaleur (*Annalen der Chemie*, t. CLXXXVII, mai 1877).

Comparons, d'après M. Horstmann, sous forme numérique et sous forme graphique, les résultats de cette théorie avec ceux de l'expérience.

Courbe représentant la comparaison de la théorie et de l'expérience pour l'action de l'ammoniaque et de l'acide carbonique en présence d'un excès de l'un des deux gaz.

Courbe supérieure : acide carbonique en excès.
Courbe inférieure : ammoniaque en excès.

Fig. 8.



Echelles : 10mm pour $x = \frac{P}{p} = 1$.

5mm pour $y = \frac{p_1}{p} =$

Acide carbonique en excès		
	$y = \frac{p_1}{p}$	
$x = \frac{P}{p}$	observé.	calculé.
0,52....	0,71	0,68
0,98....	0,51	0,53
1,59....	0,45	0,43
2,22....	0,42	0,38
2,79....	0,36	0,34
3,28....	0,32	0,31
3,30....	0,33	0,31
3,93....	0,32	0,28
4,37....	0,29	0,27
5,10....	0,26	0,25
5,43....	0,24	0,24
5,99....	0,25	0,23
6,14....	0,23	0,22
7,52....	0,18	0,20

Ammoniac en excès		
	$y = \frac{p_1}{p}$	
$x = \frac{P}{p}$	observé.	calculé.
0,36....	0,67	0,67
0,54....	0,61	0,54
0,86....	0,45	0,36
0,92....	0,39	0,34
1,00....	0,34	0,30
1,24....	0,20	0,20
1,41....	0,22	0,19
1,44....	0,30	0,18
1,68....	0,27	0,14
1,78....	0,10	0,13
2,15....	0,20	0,09
2,33....	0,17	0,07
2,36....	0,03	0,07
2,84....	0,18?	0,05
2,88....	0,03	0,05
3,31....	0,03	0,04
3,43....	0,14?	0,04
3,47....	0,07	0,04
4,15....	0,02	0,03
4,43....	0,10	0,03
4,61....	0,02	0,03
5,24....	0,03	0,03
6,42....	0,02	0,02
6,71....	0,08	0,02

CHAPITRE IV.

TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES.

On peut étendre aux transformations allotropiques la théorie qui vient d'être établie pour la dissociation. Ici encore, il faut distinguer entre les systèmes homogènes et non homogènes.

§ I. — Transformations allotropiques des systèmes homogènes.

17. Prenons pour exemple la transformation allotropique que paraît éprouver la vapeur d'iode à de très hautes températures et pour laquelle les expériences récentes de MM. Crafts et Meier ont déterminé l'influence de la température et de la pression (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 3 janvier 1881).

La vapeur d'iode a une densité qui diminue progressivement entre 700° et 1500° pour devenir égale à la moitié de la densité 8,786 observée à des températures moins élevées. La transformation inverse que la vapeur subit quand on la refroidit peut être regardée comme la combinaison de deux atomes d'iode ; cette combinaison a lieu avec condensation de moitié. On voit que les conditions sont exactement les mêmes que pour la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique : il n'y a qu'à reprendre les formules développées plus haut (n° 12), en introduisant comme densité 2δ de la combinaison gazeuse le nombre 8,786 : on arrive ainsi à suivre par le calcul l'influence de la pression sur la limite.

I. On satisfait ici très sensiblement aux indications de l'expérience en prenant la plus simple des formules, telle que l'indique la théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules (n° 7), c'est-à-dire en supposant la constante β exactement égale à 1.

L'équation générale qui exprime l'influence de la pression sur la limite de la transformation est, d'après ce que nous avons vu pour la réaction de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique [équation (2) du n° 12]

$$(1)\qquad 1-\frac{y}{p}=\frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}}\,\frac{(\mathrm{P}d)^{2\beta-1}}{(\mathrm{P}_1 d_1)^{2\beta-1}},$$

P étant la pression, d la densité, $\frac{y}{p}$ la fraction transformée.

De même, la formule qui lie la fraction de la tranformation $\frac{y}{p}$ à la densité d observée pour l'ensemble du système est

$$(2) \qquad \frac{y}{p} = \frac{2\delta}{d} - 1 = \frac{8,786}{d} - 1.$$

Dans le cas particulier où $\beta = 1$, l'équation générale se réduira à :

$$(3) \qquad \frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^2}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^2} \frac{\mathrm{P}d}{\mathrm{P}_1 d_1}.$$

Appliquons cette équation aux observations de MM. Crafts et Meier ([1]). Considérons d'abord la tempé-

([1]) Les densités correspondant à la pression de 1^{atm} ont été déterminées par MM. Crafts et Meier dans une première série d'expériences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 22 mars 1880, page 691. Ils ont trouvé :

Température.	Rapport de la densité observée à la densité ordinaire 8,786
445°	0,995
830-880, soit 855°	0,92
1020-1050, soit 1035°	0,80
1275°	0,66
1390°	0,60

On en conclut, par interpolation graphique,

			Densité.
Pour 900°	0,89	d'où	7,82
» 1250°	0,67		5,89

M. Troost a trouvé pour densité à 1250° et à la pression de 1^{atm}, 5,7 (*Comptes rendus des séanoes de l'Académie des Sciences*, 5 juillet 1880).

Les densités correspondant à des pressions comprises entre $0^{atm},4$ et $0^{atm},1$ ont été déterminées par MM. Crafts et Meier dans une seconde série d'expériences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 3 janvier 1881, page 41). Les résultats présentent quelques anomalies par

rature de 1250°; prenons comme unique donnée la densité obtenue à une pression intermédiaire entre les pressions extrêmes de l'expérience, soit 5,54 pour $P = 0^{atm},4$; on en déduit par la formule (2) :

$$\text{Pour } P = 0^{atm},4, \quad d = 5,54, \quad \frac{y_1}{p_1} = 0,586$$

et l'équation (3) devient alors, tous calculs faits,

$$\frac{y}{p} = \frac{1}{\sqrt{1 + 4,780\,P}}.$$

Voici quelles sont, d'après cette formule, les densités auxquelles conduit l'application de l'équation (2) :

Pressions exprimées en atmosphères.	Densité d à 1250°.	
	Théorie.	Expérience.
atm.		
1,0	6,21	5,89
0,4	5,54 (donnée)	5,54
0,3	5,35	5,30
0,2	5,12	5,07
0,1	4,82	4,72

Les différences sont à très peu près de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

Pour la température de 900°, voici les résultats du calcul analogue :

Pressions exprimées en atmosphères.	Densité d à 900°.	
	Théorie.	Expérience.
atm		
1,0	8,13	7,8
0,4	7,8 (donnée)	7,8
0,3	7,67	7,4?
0,2	7,47	7,2
0,1	7,05	6,6

rapport à la première série : c'est ainsi qu'à 900° les densités seraient les mêmes à 1^{atm} et à $0^{atm},4$ au lieu de décroître d'une manière continue avec la pression.

II. On peut chercher à rapprocher davantage les résultats de la théorie de ceux de l'expérience en compliquant la formule, c'est-à-dire en supposant la constante β différente de 1. On détermine alors sa valeur en empruntant à l'expérience une donnée de plus, au moyen de l'équation (1). Le calcul se fait absolument comme pour l'action de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique. Voici les résultats obtenus suivant les données dont on part :

Température de 1250° $\left\{\begin{array}{lll} P \overset{\text{atm.}}{=} 0,4, & d = 5,54, & \dfrac{y}{p} = 0,586 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 4,72; & \dfrac{y_1}{p_1} = 0,861 \end{array}\right\}$ d'où $\beta = 1,135$.

Température de 900° $\left\{\begin{array}{lll} P = 0,4, & d = 7,8, & \dfrac{y}{p} = 0,126 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 6,6; & \dfrac{y_1}{p_1} = 0,331 \end{array}\right\}$ d'où $\beta = 1,549$.

Température de 1250° $\left\{\begin{array}{lll} P = 1,0, & d = 5,89, & \dfrac{y}{p} = 0,492 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 4,72; & \dfrac{y_1}{p_1} = 0,861 \end{array}\right\}$ d'où $\beta = 0,972$.

Température de 900° $\left\{\begin{array}{lll} P = 1,0, & d = 7,73, & \dfrac{y}{p} = 0,137 \\ P_1 = 0,1; & d_1 = 6,60; & \dfrac{y_1}{p_1} = 0,331 \end{array}\right\}$ d'où $\beta = 0,860$.

On voit que la constante β, quelles que soient les données dont on parte, est peu différente de l'unité.

La constante étant ainsi déterminée pour une température donnée, on peut, en suivant la marche indiquée, calculer la fraction de transformation à une pression quelconque. Voici les résultats obtenus pour la température de 1250° en prenant $\beta = 1,135$:

Pressions exprimées en atmosphères.	Fraction de transformation, $\frac{y}{p}$ à 1250°. Théorie ($\beta = 1,135$).	Expérience.	Densité d. Théorie.	Expérience.
0,4	0,586 (donnée)	0,586	5,54 (donnée)	5,54
0,3	0,653	0,658	5,32	5,30
0,2	0,741	0,733	5,05	5,07
0,1	0,861 (donnée)	0,861	4,72 (donnée)	4,72

§ II. — Transformations allotropiques des systèmes non homogènes.

18. J'ai déjà montré en détail en 1872, à propos de la transformation allotropique du phosphore, comment on peut étendre aux phénomènes de ce genre la théorie de la dissociation (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 289). Je crois que, malgré les nouvelles expériences faites sur ce sujet, cette théorie peut encore être admise sans modification. Quelques remarques seulement me paraissent nécessaires.

I. MM. Troost et Hautefeuille (¹), dont les expériences ont confirmé les miennes, ont opéré dans des con-

(¹) Mes expériences sur la transformation allotropique du phosphore ont fait l'objet d'un Mémoire dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 129, année 1871. Une première Note avait été insérée dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 13 juillet 1867, p. 71-74, avant les expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur l'acide cyanique et le paracyanogène (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1er et 2e semestre 1868). En juillet 1867, la comparaison que j'ai formulée entre la dissociation et les transformations allotropiques était donc une idée absolument neuve.

MM. Troost et Hautefeuille ont repris, en 1873, l'étude expérimentale de la transformation du phosphore (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 13 et 27 janvier 1873; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, t. II, p. 155). Ils ont trouvé, pour la limite de la transformation à 440°, le nombre 3gr,7 par litre : j'avais donné de 3gr,6 à 3gr,7. A 350°, ils ont trouvé 1gr,4; en interprétant certaines expériences de M. Hittorf, j'avais annoncé 1gr,2.

ditions telles, que le phosphore rouge fut produit à la fois par du phosphore ordinaire liquide et par du phosphore ordinaire en vapeur. Ils ajoutent à ce sujet : « Cette double origine du phosphore rouge complique les expériences faites avec un poids de phosphore supérieur à celui qui est susceptible de se vaporiser dans une enceinte donnée; elle ne permet de formuler aucune hypothèse qui puisse rendre compte d'une manière générale de la vitesse avec laquelle se produit la transformation du phosphore, lorsqu'il existe en même temps dans l'enceinte à l'état liquide et en vapeur. » (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, 5e série, t. II, p. 147). Cette objection, quelle qu'en soit la valeur, ne s'applique pas aux expériences qui ont fait l'objet de mes calculs théoriques, car, dans toutes, la totalité du phosphore ordinaire était à l'état de vapeur au lieu d'être en partie à l'état liquide.

II. M. Moutier, dans des travaux théoriques sur les tensions de vapeur, a insisté sur ce qu'un même corps pris à l'état solide ou à l'état liquide doit émettre des vapeurs dont les tensions sont différentes (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, 5e série, t. I, p. 343; *Revue scientifique*, 2 octobre 1880). Il paraît admettre que le phosphore rouge se vaporise. Suivant moi, cette hypothèse que le phosphore rouge se vaporise ne peut être admise qu'à la condition que les deux phénomènes, l'un physique de vaporisation, l'autre chimique de transformation, soient absolument concomitants. En effet, le phosphore rouge, autant qu'on peut le constater par l'expérience, ne se vaporise pas, au moins en restant à l'état de phosphore rouge : il se transforme. La vapeur qu'il donne ne se produit qu'avec une excessive lenteur; cette vapeur est identique à celle que donne le phosphore ordinaire, car, soumise à un refroidissement brusque, elle ne donne que du phosphore ordinaire. Enfin j'ai montré qu'elle a la même densité que

celle du phosphore ordinaire (*Annales de Chimie et de Physique,* année 1871, t. XXIV, § IV).

III. Le phosphore rouge, chauffé à une température constante, présente la singulière particularité de donner d'abord une tension de vapeur maximum instable, qui peu à peu décroît jusqu'à une limite définitive, égale à celle qu'on obtient directement en partant du phosphore ordinaire. Ce fait, que j'ai établi pour la température de 440°, a été constaté pour d'autres températures par MM. Troost et Hautefeuille. Ils le rattachent à ce que les diverses variétés de phosphore rouge retiennent, d'après eux, d'autant plus de chaleur latente qu'elles ont été préparées à plus basse température (1). Malgré ce nouveau point de vue, les faits, sur lesquels tout le monde est d'accord, me semblent corroborer l'interprétation que j'avais donnée, en 1871, de ce maximum instable. Le maximum d'abord atteint en chauffant du phosphore rouge correspondrait à un équilibre définitif s'il n'était rendu instable par une circonstance spéciale, par un changement d'état des surfaces. Le phosphore ordinaire, se condensant entre les particules de phosphore rouge et se changeant lui-même en cet état allotropique, cimente ces particules entre elles. Le phosphore rouge, ainsi aggloméré, se prête moins facilement tant à l'absorption de la chaleur qu'à l'émission du phosphore ordinaire. Les circontances propres à constituer un équilibre mobile ayant changé, la limite change également; elle devient à peu près la même que dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire et où le phosphore rouge formé est tout de suite extrêmement compacte.

(1) Pour éliminer l'influence de la température à laquelle a été préparé le phosphore rouge, il suffirait de partir de phosphore rouge obtenu lui-même à 440°. Or, en recueillant le résidu d'une transformation partielle à 440° et en le chauffant de nouveau pendant huit heures à cette température, j'ai obtenu les mêmes nombres qu'en partant du phosphore rouge purifié du commerce (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 152-153).

Cette explication me semble démontrée tout d'abord par le changement d'aspect de la matière, passant de l'état de poudre mobile à celui de masse compacte. En outre, mes expériences ont fait voir que la limite provisoire, d'abord produite, n'augmente pas indéfiniment avec la quantité de matière employée, mais elle s'établit d'autant plus vite qu'on part de quantités plus grandes; c'est qu'elle tient à la transformation du phosphore ordinaire d'abord produit en phosphore rouge, et le phosphore ordinaire atteint une tension donnée d'autant plus vite qu'on part de masses plus grandes.

CHAPITRE V.

THÉORIE DE LA DISSOCIATION, D'APRÈS MM. GULDBERG ET WAAGE.

19. La théorie de la dissociation, dont nous venons de présenter différentes applications, avait été publiée, la même comme principe, dès 1871 (M.G. Lemoine, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 23 octobre 1871). En 1879, MM. Guldberg et Waage en ont proposé une autre (*Journal für pracktische Chemie,* 17 mars 1879, page 69); elle diffère de la nôtre par la manière dont est évaluée la vitesse de décomposition. Il nous paraît utile de faire connaître textuellement cette nouvelle théorie, surtout au point de vue de ses résultats numériques.

20. *Principes généraux.* — « La loi de l'action des masses dans les transformations chimiques peut s'exprimer comme il suit [1] :

» *Lorsque deux corps* A *et* B *se transforment en deux nouveaux corps* A′ *et* B′, *la force chimique avec laquelle* A

[1] Cette loi avait été énoncée par MM. Guldberg et Waage, dès 1867, dans un Mémoire publié en français à Christiania (chez Bregger et Christie), comme programme de l'Université, et intitulé : *Études sur les affinités chimiques.*

et B *réagissent l'un sur l'autre est mesurée par la quantité des deux nouveaux corps* A' *et* B' *qui se forme dans l'unité de temps.*

» Nous appelons *masse active* d'un corps la quantité avec laquelle ce corps entre dans l'unité de volume du milieu où se produit la transformation chimique.

» ... Quand dans une transformation A et B se changent en A' et B' et que, inversement, A' et B' se changent en A et B, il se produit un équilibre quand la *force chimique* entre A et B est égale à la force chimique entre A' et B'.

» Si l'on désigne les masses actives de A' et B' par p' et q' et leur *coefficient d'affinité* par k', la force chimique qui agit entre A' et B' sera exprimée par $k'p'q'$. Cette formule représente les quantités de A' et B' qui, dans l'unité de temps, sont changées en A et B. La condition de l'équilibre est donc exprimée par l'équation

$$kpq = k'p'q'.$$

» ... On peut étendre encore davantage ces considérations de manière à les employer pour toutes les réactions, indépendamment du nombre de corps qui y interviennent.

» Supposons, par exemple, que la formation du nouveau composé résulte de la rencontre de trois corps différents A, B, C; soit (p, q, r) le nombre des molécules de ces corps contenues dans l'unité de volume; soient a, b, c les coefficients propres à ces différents corps; la vitesse de la réaction s'exprimera par

$$\varphi\, ap.\, bq.\, cr$$

ou $kpqr$, en réunissant tous les coefficients en un seul.

» Supposons que l'on ait une combinaison d'addition correspondant à la formule $\alpha A + \beta B + \gamma C$ et formée de α molécules de A, de β molécules de B et de γ molécules de

C : la vitesse de la réaction prendra l'expression

$$\varphi .\, ap.\, ap \ldots bq.\, bq \ldots cr.\, cr \ldots$$
$$= \varphi .\, a^{\alpha} p^{\alpha}.\, b^{\beta} q^{\beta}.\, c^{\gamma} r^{\gamma}$$

ou, en réunissant tous les coefficients en un seul,

$$k.\, p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma},$$

» Le coefficient de vitesse, aussi bien que les coefficients a, b, c qui dépendent de la nature des corps, doivent être regardés comme variant avec la température : l'expérience seule peut déterminer leurs relations avec elle.

» **21**. *Dissociation d'un corps solide donnant par sa décomposition un corps gazeux.* — I. Représentons-nous un corps solide qui peut être considéré comme une combinaison ayant pour formule $\alpha A + \beta B + \gamma C$ et qui, par la dissociation, se divise en α molécules de A, β molécules de B et γ molécules de C. Soit

$$\alpha + \beta + \gamma = n.$$

» Le composé se trouvera ainsi scindé en n molécules.

» Soient p, q, r les quantités des différents éléments (exprimées en volumes gazeux) : la vitesse avec laquelle progresse la formation du composé solide sera

$$\varphi .\, (ap)^{\alpha}.\, (bq)^{\beta}.\, (cr)^{\gamma}$$

ou, en réunissant tous les coefficients dans une seule constante k,

$$k.\, p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma}.$$

» La vitesse ψ avec laquelle se poursuit la dissociation est toujours la même pour une même température, puisque la masse active du corps solide peut être regardée comme constante. Dans l'état d'équilibre, la vitesse avec laquelle la décomposition se poursuit doit être égale à la vitesse

avec laquelle progresse la formation du corps solide, et l'on devra poser ainsi

$$kp^{\alpha}q^{\beta}r^{\gamma} = \psi.$$

» Remarquons que k aussi bien que ψ sont des fonctions de la température; on pourra écrire

$$p^{\alpha}q^{\beta}r^{\gamma} = f(t). \tag{1}$$

» Admettons que les gaz suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et remarquons que les molécules des différents corps simples exercent pour un même volume des pressions égales; on pourra considérer la pression gazeuse totale π comme proportionnelle à la somme de toutes les molécules, et l'on a ainsi

$$\pi = h(p + q + r),$$

où h désigne une grandeur qui dépend de la température.

» D'après la composition du corps, on a

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n}.$$

» On en déduit

$$\left\{\begin{aligned} p &= \frac{\alpha}{n}\frac{\pi}{h}, \\ q &= \frac{\beta}{n}\frac{\pi}{h}, \\ r &= \frac{\gamma}{n}\frac{\pi}{h}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

» Si l'on introduit ces valeurs dans l'équation (1) et si l'on fait passer tous les coefficients dans le second membre, on peut écrire

$$\pi^{n} = F(t). \tag{3}$$

» La conclusion est donc que *la pression des éléments gazeux est une fonction de la température.*

» II... Considérons maintenant le cas général où la dissociation d'un corps solide a lieu dans un espace où se trouvent déjà des quantités données des corps gazeux A, B, C. Au moment de l'équilibre, les masses actives des corps gazeux seront égales à la somme des masses gazeuses introduites primitivement et de celles qu'aura fournies la dissosociation. Soient p', q' et r' les masses actives dans l'état d'équilibre; on a, d'après l'équation (1),

$$p'^{\alpha} q'^{\beta} r'^{\gamma} = f(t).$$

» En divisant par l'équation (1), on obtient

$$(4) \qquad \left(\frac{p'}{p}\right)^{\alpha} \left(\frac{q'}{q}\right)^{\beta} \left(\frac{r'}{r}\right)^{\gamma} = 1.$$

» Pour rendre plus commode l'application de cette équation, il faut y introduire la pression au lieu de la masse. Nous admettrons encore que, à l'origine de l'expérience, il y a en présence les quantités p_0 et q_0 des corps A et B, tandis qu'il n'y a pas alors la moindre quantité du corps C en liberté. La pression π_0 exercée par p_0 et q_0 réunis est

$$\pi_0 = h(p_0 + q_0).$$

» La pression π' qui règne au moment de l'équilibre, se composant des effets réunis des différentes pressions des corps gazeux A, B et C, est

$$\pi' = h(p' + q' + r').$$

» Maintenant on a

$$\frac{p' - p_0}{\alpha} = \frac{q' - q_0}{\beta} = \frac{r'}{\gamma}$$
$$= \frac{p' + q' + r' - (p_0 + q_0)}{n} = \frac{\pi' - \pi_0}{nh}.$$

» Posons en outre $\frac{p_0}{q_0} = \varepsilon$; on aura

$$\pi_0 = hq_0(1 + \varepsilon)$$

et

$$q_0 = \frac{\pi_0}{(1 + \varepsilon)h},$$

$$p_0 = \frac{\varepsilon\pi_0}{(1 + \varepsilon)h}.$$

» On en déduit

$$p' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon}\frac{\pi_0}{h} + \frac{\alpha}{n}\frac{\pi' - \pi_0}{h},$$

$$q' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon}\frac{\pi_0}{h} + \frac{\beta}{n}\frac{\pi' - \pi_0}{h},$$

$$r' = \frac{\gamma}{n}\frac{\pi' - \pi_0}{h}.$$

» Introduisons dans l'équation (4) ces valeurs que nous venons de trouver et en même temps celles de p, q, r données par l'équation (2); on obtient

$$\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon}\frac{n}{\alpha}\frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^\alpha \left(\frac{1}{1 + \varepsilon}\frac{n}{\beta}\frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^\beta \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^\gamma = 1.$$

» III. Le carbamate d'ammoniaque offre un exemple pour appliquer cette équation; il se décompose par la dissociation en une molécule d'acide carbonique et en deux molécules d'ammoniaque.

» Si l'acide carbonique est en excès, on doit poser :

$A = 0$, $B =$ acide carbonique, $C =$ ammoniaque,
$\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = 2$.

» En outre, on a $\varepsilon = 0$, et, comme $n = 3$, il vient

$$\left(3\frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)\left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2 = 1.$$

» Si, au contraire, l'ammoniaque est en excès, on aura

$$\left(\frac{3}{2}\frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2 \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right) = 1.$$

» Ces mêmes équations ont été données par M. Hortsmann et sont confirmées par ses expériences (¹).

22. *Dissociation d'un gaz donnant par sa décomposition des produits gazeux.* — « Prenons un gaz M que l'on peut considérer comme une combinaison $\alpha A + \beta B + \gamma C$; la dissociation transformera une molécule de M en α molécules de A, β molécules de B et γ molécules de C. Soit maintenant $\alpha + \beta + \gamma = n$; une molécule de la combinaison se divise en n molécules des éléments. Appelons p, q et r les quantités des différents éléments dans l'unité de volume : la vitesse avec laquelle avance la formation de la combinaison sera (de même qu'au numéro précédent), exprimée par

$$k.p^\alpha q^\beta r^\gamma.$$

» Représentons-nous d'abord un cas spécial, en admettant que la dissociation vient à l'instant de se produire complètement (²), ce qui peut être réalisé pour les différentes températures par l'emploi de pressions suffisamment faibles. Dans ce cas, il est indifférent que la combinaison M soit solide ou gazeuse, et l'équation précédente peut être ici encore appliquée. Pour pouvoir expliquer suffisamment l'état d'équilibre dans ce cas, où il s'est produit une dissociation complète, nous imaginerons que dans l'unité de temps il se forme toujours une certaine quantité de combinaison aux dépens des éléments, mais qu'aussitôt, dans

(¹) Voir plus haut dans le présent Mémoire, n° 16.

(²) « Il va de soi que ce cas est un cas limite. Si l'on dépasse cette limite, les particules suivront les lois ordinaires qui régissent les mélanges des gaz. » (Note de MM. Guldberg et Waage.)

le même temps, cette même quantité est détruite par la dissociation en redonnant les éléments. Cette quantité peut être regardée comme une fonction de la température, et si nous la désignons par $F(t)$, l'équation pourra s'écrire

$$k.p^\alpha q^\beta r^\gamma = k' F(t).$$

» Considérons maintenant le cas général où, à côté des quantités p, q et r des éléments dissociés, il se trouve encore la quantité P de la combinaison toute formée; on devra, d'après cela, poser la masse active de la combinaison toute formée au moment de l'équilibre égale à $P + F(t)$. La vitesse avec laquelle la dissociation progresse ([1]) doit donc s'exprimer par

$$k'[P + F(t)]$$

et l'équation de l'équilibre devient

$$k.p^\alpha q^\beta r^\gamma = k'[P + F(t)]$$

ou, si l'on pose $\varphi = \frac{k'}{k}$,

$$p^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi[P + F(t)]. \tag{1}$$

» Si la combinaison qui se forme est solide, la masse active P peut être regardée comme constante : alors, le second membre de l'équation est une fonction de la température seule, ce qui la rend identique à l'équation (1) du n° 21. Si, au contraire, la combinaison toute formée est gazeuse, P désigne la quantité de la combinaison qui n'est pas encore dissociée, et P se trouve ainsi proportionnel à la pression partielle de ce résidu.

I. *Cas où l'on part de la combinaison toute formée.* —
» Admettons qu'après l'équilibre P soit la quantité ([2]) de

([1]) Cette expression de la vitesse de la décomposition et le mode d'introduction de deux quantités différentes P et $F(t)$ nous paraissent très discutables.

([2]) Ces quantités P et P' sont les volumes des gaz.

combinaison toute formée et π sa pression partielle. Nous considérons les éléments dissociés comme un mélange gazeux dont la quantité, exprimée dans la même unité, est P', tandis que sa pression partielle est π'. Nous avons alors

$$\frac{p}{\alpha}=\frac{q}{\beta}=\frac{r}{\gamma}=\frac{p+q+r}{n}=\mathrm{P}',$$

$$\pi=h\mathrm{P},$$

$$\pi'=h(p+q+r)=hn\mathrm{P}'.$$

» Remplaçons les grandeurs p, q, r et P par ces valeurs dans l'équation (1), afin de passer des quantités aux pressions partielles, et réunissons en un seul coefficient C les différents coefficients, qu'ils dépendent ou non de la température :

$$\pi'^n=\mathrm{C}\varphi\,[\pi+h\mathrm{F}(t)].$$

» Pour abréger, nous pouvons écrire cette équation :

$$\pi'^n=\psi(\pi+l), \tag{2}$$

où ψ et l sont, d'après ce qu'on vient de dire, variables avec la température. Si l'on pose dans cette équation $\pi=0$, on obtient le cas limite où la dissociation arrive à être complète.

» ... Si l'on appelle z le degré de dissociation ou la quantité dissociée par rapport à la quantité primitive, on a

$$z=\frac{\mathrm{P}'}{\mathrm{P}+\mathrm{P}'}=\frac{\pi'}{n\pi+\pi'}.$$

» Si, en outre, on représente la pression totale par S, on a

$$\pi+\pi'=\mathrm{S}.$$

» De ces équations on déduit

$$z=\frac{\pi'}{n\mathrm{S}-(n-1)\pi'},$$

$$\pi'=\frac{nz}{1+(n-1)z}\mathrm{S}.$$

» Enfin appelons d la densité physique de la combinaison, d' la densité du mélange des éléments et D la densité du mélange gazeux total ; on a

$$d : \frac{P}{\pi} = d' : \frac{P'}{\pi} = D : \frac{P + P'}{\pi + \pi'};$$

on en tire

$$d = nd' = D\frac{P + nP'}{P + P'} = D[1 + (n - 1)z],$$

$$z = \frac{1}{n - 1}\left(\frac{d}{D} - 1\right),$$

$$\pi' = \frac{n}{n - 1}\left(1 - \frac{D}{d}\right)S.$$

» Appliquons ces formules à la dissociation de l'acide hypo-azotique, en nous reportant aux différentes expériences faites sur ce sujet ([1]).

» L'acide hypo-azotique se scinde par la dissociation en deux molécules semblables ; on a donc ici $n = 2$, et l'équation (2) prend la forme $\pi'^2 = \psi(\pi + l)$.

» Substituons à π sa valeur, $\pi = S - \pi'$; il vient

$$\pi' = -\frac{\psi}{2} + \sqrt{\psi\left(S + l + \frac{\psi}{4}\right)}.\text{ »}$$

MM. Guldberg et Waage montrent que les calculs faits en partant de cette formule coïncident sensiblement avec les résultats de l'expérience.

II. *Cas où l'un des éléments est en excès.* — « Admet-

([1]) MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1867, 1er semestre, p. 237; M. Naumann, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. X, p. 2045; MM. Guldberg et Waage y ajoutent deux déterminations qui leur sont propres. Nous croyons devoir rappeler que, d'après MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, les variations de la densité de vapeur de l'acide hypo-azotique avec la température proviendraient des variations physiques de la dilatation, tenant à ce que cette vapeur n'est pas un gaz parfait.

tons que le corps A soit en excès; soient p_0 sa quantité et π_0 sa pression partielle; on a

$$\pi_0 = hp_0.$$

» L'équation peut alors s'écrire

$$(p_0 + p)^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi\,[P + F(t)].$$

» Introduisons la pression au lieu des quantités de gaz en mettant pour p, q, r et P les valeurs trouvées pour le cas précédent, on obtient

$$(3) \qquad \left(\frac{n}{\alpha}\pi_0 + \pi'\right)^\alpha \pi'^{\beta+\gamma} = \psi\,(\pi + l).$$

» La pression totale du mélange est

$$S = \pi_0 + \pi' + \pi.$$

» Pour appliquer ces formules, nous considérerons la dissociation de l'acide iodhydrique, pour laquelle on dispose des expériences faites par M. G. Lemoine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 145).

» Comme 2 volumes d'acide iodhydrique donnent par leur décomposition 1 volume d'iode et 1 volume d'hydrogène, la densité ne subit aucun changement et, en conséquence, on doit poser dans nos équations

$$n = 1,$$
$$\alpha = \beta = \tfrac{1}{2}.$$

» L'acide iodhydrique étant formé de deux éléments seulement, γ disparaît dans les équations.

» 1° Si aucun des éléments n'est en excès, il faut appliquer l'équation (2), qui alors prend la forme suivante :

$$\pi' = \psi\,(\pi + l).$$

» Si l'on introduit ici la pression totale S, on obtient la

fraction de dissociation

$$z = \frac{\pi'}{S} = \frac{\psi}{1+\psi}\left(1 + \frac{l}{S}\right).$$

» M. Lemoine a fait pour la température de 440° une série d'expériences sous différentes pressions : nous en concluons

$$l = 0^{atm},05,$$
$$\psi = 0,316.$$

» La formule qui donne le degré de dissociation devient ainsi

$$z = 0,24\left(1 + \frac{0,05}{S}\right).$$

Pression S en atmosphères.	Degré de dissociation observé.	Degré de dissociation calculé.
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300

» Supposons maintenant que l'hydrogène soit en excès et qu'à l'origine il n'y ait en présence que de l'iode et de l'hydrogène libres; comme, avec ces deux corps, la pression ne change pas pendant la dissociation, il est évident que la pression particulière π_1, qu'il faut attribuer à l'hydrogène seul, doit s'écrire

$$\pi_1 = \pi_0 + \tfrac{1}{2}(\pi' + \pi).$$

» La pression propre à l'iode seul sera $(\frac{1}{2}\pi' + \pi)$. Il suit de là que le rapport entre la quantité d'iode et la quantité d'hydrogène, que nous désignons par ε, sera

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{2}(\pi' + \pi)}{\pi_1} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{\pi_1}.$$

» Au moment de l'équilibre, la pression exercée par la quantité d'hydrogène libre sera

$$\pi_0 + \tfrac{1}{2}\pi'.$$

» Désignons par x le rapport entre la quantité d'hydrogène libre et la quantité d'hydrogène total. On aura

$$x = \frac{\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'}{\pi_1} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\pi}{\pi_1}.$$

» Si l'on suppose que la pression π_1 exercée par l'hydrogène seul et le rapport ε soient des données de l'expérience, on pourra calculer le rapport x. Nous avons en effet

$$\pi_0 = 2\pi_1 - S,$$
$$\pi' = S - \pi_0 - \pi = 2(S - \pi_1) - \pi.$$

» Introduisons ces valeurs dans l'équation (3); nous obtenons

$$(2\pi_1 - \pi)^{\frac{1}{2}}[2(S - \pi_1) - \pi]^{\frac{1}{2}} = \psi(\pi + l).$$

» Divisons cette équation par π_1 et remarquons que

$$\varepsilon = \frac{S - \pi_1}{\pi_1}$$

et

$$\frac{\pi}{\pi_1} = 2(1 - x).$$

» On obtient, par la substitution de ces valeurs, une équation du second degré qui permet de déterminer x. Posons encore, pour abréger,

$$c = \frac{\varepsilon - 1 + \psi^2\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)}{2(1 - \psi^2)}$$

$$f = \frac{\psi^2}{4(1 - \psi^2)}\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)^2;$$

on aura

$$x = -c + \sqrt{c^2 - f}.$$

» C'est à l'aide de cette formule qu'ont été calculés les nombres suivants :

Pression π_1 exercée par l'hydrogène seul en atmosphères.	Rapport ε entre les nombres d'équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport x entre l'hydrogène libre et l'hydrogène total.	
		Expérience.	Théorie.
atm 2,20.........	1,000	0,240	0,242
2,33..........	0,784	0,350	0,345
2,33..........	0,527	0,547	0,519
2,31.........	0,258	0,774	0,751

CHAPITRE VI.

COMPARAISON DES DIVERSES THÉORIES DE LA DISSOCIATION FONDÉES SUR L'ÉTUDE DE LA VITESSE DES RÉACTIONS.

23. Les théories que nous venons d'appliquer comparativement aux phénomènes de dissociation sont fondées sur les principes que j'avais émis et développés par le calcul dès 1871 (¹). On y évalue la vitesse de chacune des deux actions élémentaires inverses qui s'exercent simultanément et finissent par s'équilibrer.

La comparaison des diverses théories doit se faire surtout pour les systèmes homogènes, qui méritent de fixer plus spécialement l'attention et qui soulèvent certaines difficultés particulières.

I. L'idée la plus simple est celle que j'avais développée en 1871. Elle consiste à admettre : pour la quantité décomposée, une simple proportionnalité au poids P de la combinaison existant à l'instant considéré ; pour la quantité combinée, une simple proportionnalité aux poids p et p' des deux éléments actuellement à l'état de liberté. Si dy est la quantité de composé définitivement dissocié pendant le

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 23 octobre 1871 ; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 289.

temps dt, on aurait ainsi, en désignant par a et b deux constantes :

$$\frac{dr}{dt} = aP - bpp'.$$

Cette simple loi de proportionnalité bpp' pour la vitesse des combinaisons est précisément celle à laquelle nous sommes arrivés par un raisonnement plus rigoureux, en calculant la probabilité de rencontre de deux atomes gazeux hétérogènes (*voir* n° 7) : mais ce calcul suppose que la pression est très faible, c'est-à-dire que l'action chimique ne s'exerce qu'à une distance très petite par rapport à l'intervalle moléculaire.

L'examen approfondi de la question montre donc, non seulement que cette loi n'est qu'une première approximation, mais encore qu'il faut dans les systèmes gazeux séparer, suivant la valeur de la pression, deux cas très distincts auxquels peuvent se rapporter des lois différentes : à de fortes pressions, chaque atome trouve dans son voisinage un atome antagoniste assez rapproché de lui pour qu'ils tendent immédiatement à se combiner ; à de faibles pressions, il faut au contraire que la diffusion les fasse se rapprocher pour que la combinaison ait lieu, et c'est alors seulement que la loi de proportionnalité, tout en n'étant qu'approchée, devient nécessaire.

En fait, la théorie réduite à cette loi simple interprète numériquement d'une manière très suffisante l'action de masse, c'est-à-dire l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments dans la dissociation. Elle suffit aussi, ou à très peu près, pour rendre compte de l'influence de la pression dans le cas de l'oxyde de méthyle agissant sur l'acide chlorhydrique et dans le cas de la transformation allotropique de la vapeur d'iode à de très hautes températures (n°s 12 et 17).

Cependant, il résulte de ces considérations mêmes que, dans la généralité des cas, on se trouve forcé d'abandonner

la formule simple que nous venons de rappeler : il faut, pour être d'accord avec l'expérience, prendre pour l'un des deux termes une fonction plus compliquée que la loi de proportionnalité.

II. J'ai pour ma part satisfait aux exigences ainsi imposées à la fois par les indications de la théorie et par les enseignements de l'expérience en faisant porter la complication sur la loi de la combinaison. Je choisis la forme exponentielle non seulement parce qu'elle facilite les calculs, mais encore parce qu'elle est indiquée par diverses expériences, notamment par celles de M. Schlœsing (n° 13). On arrive ainsi pour la dissociation à une équation de la forme

$$\frac{dy}{dt} = aP - bp^{\beta}p'^{\beta}.$$

Cette formule représente le plus souvent les résultats de l'expérience dans toute l'étendue des pressions employées. Elle peut cependant n'y satisfaire que jusqu'à une certaine limite, mais alors il faudrait, d'après ce que nous avons vu pour les pressions plus faibles, reprendre la loi de simple proportionnalité, c'est-à-dire supposer β égal à 1. Pour les pressions plus fortes, si l'on admet les idées développées par M. Moutier, et qui seront résumées dans la seconde Partie (n° 41), il faudrait prendre $\beta = 0,5$, c'est-à-dire qu'alors la dissociation serait indépendante de la pression.

Nous avons trouvé que cette formule concorde sensiblement avec l'expérience en prenant les valeurs suivantes de β :

Oxyde de méthyle et acide chlorhydrique (n° 12)		$\beta = 1,22$ (ou même $1,00$)
Vapeur d'iode chauffée entre 440° et 1500° (n° 17)		$\beta = 1,00$ environ
Acide iodhydrique (n° 11) entre $4^{atm},5$ et $0^{atm},26$	à la température de 350°.	$\beta = 0,8$
	à la température de 440°.	$\beta = 0,553$ (ou $0,6$)

Cette diminution de la valeur de β pour l'acide iodhydrique, dans une même série de pressions, quand la température augmente, s'accorde avec l'examen des circonstances qui influent sur la probabilité de rencontre des atomes (nº 7).

Enfin, il faut prendre :

Pour le bicarbonate de chaux (nº 13) ..... $\beta = 0,38$

L'écart considérable entre ce dernier nombre et les précédents s'explique naturellement, puisqu'il s'agit d'un système complètement liquide où les molécules n'ont plus du tout la mobilité et l'éloignement caractéristiques des systèmes gazeux.

III. MM. Guldberg et Waage ont, en 1879, pris un autre parti. Au lieu de compliquer la loi de combinaison, ils ont compliqué la loi de décomposition. D'après eux, dans un système gazeux, la quantité décomposée dans un temps donné ne serait pas exactement proportionnelle au poids P de combinaison existant à l'instant considéré; à l'aide de considérations suivant moi très discutables, ils la représentent par $(\alpha + a\mathrm{P})$, α étant une nouvelle constante. L'équation de la dissociation prend ainsi la forme

$$\frac{dy}{dt} = (\alpha + a\mathrm{P}) - bpp'.$$

Grâce à cette introduction d'une constante supplémentaire, on satisfait aux résultats de l'expérience pour l'acide iodhydrique. Le calcul n'a pas été fait pour l'action de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique.

Cette théorie ne nous paraît pas établie sur des bases suffisamment rationnelles : nous considérons donc les formules données par MM. Guldberg et Waage, dans le cas des systèmes homogènes, comme étant des formules surtout empiriques.

IV. En résumé, et malgré ces discussions, les théories

en présence concordent d'une manière suffisante avec l'expérience. L'accord est surtout remarquable pour les déterminations relatives à l'action de masse, c'est-à-dire à l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments. Il se trouve que, quelle que soit la théorie adoptée et même avec la plus simple de toutes, fondée sur la loi de proportionnalité, l'écart entre le calcul et l'observation ne dépasse guère l'erreur possible des expériences. On sait qu'on arrive également aux mêmes résultats malgré certaines divergences de principes dans plusieurs théories physiques, en Optique par exemple. Nous retrouverons des coïncidences analogues dans la seconde partie, pour les calculs fondés sur la théorie mécanique de la chaleur.

De quelque côté qu'on aborde le problème de la dissociation, ce sont toujours les questions relatives à l'influence de la pression sur la limite, dans les systèmes complètement gazeux, qui présentent le plus de difficultés. Ce sont elles qui méritent le plus d'être l'objet de nouvelles expériences, pour confirmer et étendre les résultats déjà acquis.

CHAPITRE VII.

ÉQUILIBRES ENTRE DEUX RÉACTIONS CHIMIQUES.

24. Dans un grand nombre de réactions limitées, les causes antagonistes qui se balancent et finissent par s'équilibrer sont deux actions chimiques. C'est ce qui arrive, par exemple, dans les phénomènes d'éthérification. Lorsqu'un alcool et un éther sont mis en présence, ils tendent à s'unir, mais avec élimination d'eau, et en même temps l'eau tend à décomposer l'éther formé.

La méthode donnée dans la théorie de la dissociation trouve ici une application immédiate : seulement les formules diffèrent. L'équilibre tend à se produire non plus entre une décomposition et une combinaison, mais entre deux combinaisons. S'il s'agit d'un système homogène

(voir n° 6), on aura donc une équation de la forme

$$\frac{dy}{dt} = b p^{\beta} p'^{\beta} - b_1 p_1^{\beta_1} p'_1{}^{\beta_1}.$$

L'équation peut se compliquer par suite de circonstances accessoires, mais le principe très simple de la théorie est toujours celui que nous venons de rappeler.

Dans cette formule, les quantités des éléments actuellement libres, p, p', p_1 et p'_1 varient continuellement par les progrès mêmes de la réaction, mais on peut en tenir compte mathématiquement et calculer :

1° La vitesse de la réaction, résultant des deux actions inverses;

2° Les conditions de l'équilibre, c'est-à-dire la grandeur de la limite définie par l'équation

$$\frac{dy}{dt} = 0 \quad \text{ou} \quad b p^{\beta} p'^{\beta} = b_1 p_1^{\beta_1} p'_1{}^{\beta_1};$$

3° L'influence que l'excès de l'un des quatre corps en présence a, soit sur la vitesse de la réaction, soit sur la grandeur de la limite.

Une théorie de ce genre a été formulée dès 1864 par MM. Guldberg et Waage : ils l'ont développée dans trois Mémoires successifs, mais avec des modifications tellement importantes qu'en 1867 le point de vue primitif avait presque disparu et n'a été repris qu'en 1879 (*Les Mondes*, année 1864, t. V, p. 105 et 627; Mémoire publié en 1867, en français, à Christiania, chez Bregger et Christie, comme programme de l'Université pour le 1er semestre de 1867; nouveau Mémoire, en allemand, dans le *Journal für praktische Chemie*, année 1879, t. XIX, p. 69). M. Thomsen a interprété par la méthode de MM. Guldberg et Waage ses expériences sur le partage des bases et des acides dans les dissolutions (*Annales de Poggendorff*, année 1869, t. CXXXVIII, p. 65 : *Berichte der deutschen chemischen*

Gesellschaft, année 1877, t. X, p. 1026). M. Horstmann a coordonné par des considérations analogues les résultats numériques de ses expériences sur les équilibres entre l'oxygène et l'hydrogène ou l'oxyde de carbone (*Annalen der Chemie,* année 1877, t. CXC, p. 248). M. van't Hoff, professeur à Utrecht, a développé d'après les mêmes principes une théorie complète de l'éthérification (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* année 1877, n° 7, p. 669).

Il est assez curieux de voir que MM. Guldberg et Waage, tout en modifiant trois fois et très profondément leur théorie, sont partis de considérations semblables à celles que j'avais développées en 1871 sans connaître leur premier travail (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 23 octobre 1871); seulement jusqu'en 1879 ils n'ont pas eu l'idée de les appliquer aux phénomènes de dissociation que j'avais eu principalement en vue en 1871 : c'est qu'ils avaient complètement laissé de côté la vitesse des décompositions qu'il est nécessaire de rapprocher de celle des combinaisons lorsqu'il s'agit de dissociation.

§ I. — Théorie générale des réactions limitées dans les dissolutions.

25. Reproduisons à ce sujet la théorie générale donnée en 1879 par MM. Guldberg et Waage (*Journal für praktische Chemie,* année 1879, t. XIX, p. 79) :

« Considérons une dissolution renfermant quatre corps solubles A, A_1, B, B_1, et admettons que le système AB_1 se transforme dans le système A_1B d'après l'égalité

$$A + B_1 = A_1 + B. \quad (1)$$

» ..... Lorsque l'équilibre sera atteint, les masses des quatre corps en présence auront certaines valeurs p, p_1, q et q_1 que, pour simplifier, nous exprimerons par les nom-

bres d'équivalents correspondants. Soit V le volume de la dissolution tout entière : les masses actives seront $\frac{p}{V}$, $\frac{p_1}{V}$, $\frac{q}{V}$, $\frac{q_1}{V}$. La vitesse avec laquelle a lieu la formation de A_1B sera représentée par $K\frac{p}{V}\frac{q_1}{V}$ et la vitesse avec laquelle a lieu la formation de AB_1 sera représentée par $K_1\frac{p_1}{V}\frac{q}{V}$.

» La condition de l'équilibre peut donc s'écrire

$$K\frac{pq_1}{V^2} = K_1\frac{p_1q}{V^2} \tag{2}$$

ou

$$K\frac{p}{q} = K_1\frac{p_1}{q_1}. \tag{3}$$

» Désignons par P, P_1, Q et Q_1 les masses initiales des quatre corps : au moment de l'équilibre, il y aura une quantité ξ des corps A et B_1 transformée. On aura donc

$$p = P - \xi, \quad p_1 = P_1 + \xi,$$
$$q = Q + \xi, \quad q_1 = Q_1 - \xi.$$

» En introduisant ces valeurs dans l'équation (3), on a une équation du second degré par rapport à ξ. Résolvons-la, et posons, pour abréger, $\frac{K}{K_1} = \omega$; il vient

$$\left\{\begin{aligned} \xi = {} & \frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{2(\omega-1)} \\ & \mp\sqrt{\left[\frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{2(\omega-1)}\right]^2 + \frac{P_1Q-\omega PQ_1}{\omega-1}}. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

» Dans cette formule, on prendra le signe — lorsqu'on aura $\omega > 1$ et le signe + lorsqu'on aura $\omega < 1$. La valeur de ξ sera positive si l'on a $\omega\frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}$.

» Si l'on veut étudier le progrès de la réaction avec le temps, il faut introduire la vitesse absolue de la réaction. Désignons par x la quantité de A et B_1 qui, au bout du temps t, est transformée en A_1 et B; la quantité transformée dans le temps infiniment petit dt sera égale à dx, et la vitesse est ainsi $\frac{dx}{dt}$. Mais, au temps t, les masses actives en présence sont $\frac{P-x}{V}$, $\frac{P_1+x}{V}$, $\frac{Q+x}{V}$, $\frac{Q_1-x}{V}$; comme la vitesse absolue est la différence entre les vitesses des deux réactions contraires, on a

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K\,\frac{P-x}{V}\,\frac{Q_1-x}{V} - K_1\,\frac{P_1+x}{V}\,\frac{Q+x}{V} \\ &= \frac{K_1}{V^2}\left[\omega(P-x)(Q_1-x)-(P_1+x)(Q+x)\right]. \end{aligned} \right.$$

» Si l'on fait dans cette équation $x=\xi$, la vitesse devient nulle et l'on retrouve l'équation de l'équilibre.

» En posant, pour abréger,

$$h=\frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{\omega-1}-\xi,$$

l'équation (5), convenablement réduite ([1]), devient

$$\frac{dx}{dt}=\frac{K_1}{V^2}(\omega-1)(\xi-x)(h-x).$$

([1]) L'expression $\omega(P-x)(Q_1-x)-(P_1+x)(Q+x)$ peut s'écrire

$$(\omega-1)x^2+x(-\omega Q_1-\omega P+Q+P_1)+(\omega PQ_1-P_1Q).$$

Ce trinôme du second degré, en appelant ξ' et ξ'' les deux racines de l'équation qu'on obtient en l'égalant à zéro, peut se mettre sous la forme

$$(\omega-1)(\xi'-x)(\xi''-x).$$

Si ξ' est la racine que l'on doit choisir pour exprimer la limite telle que la donne l'expérience, l'autre racine ξ'' est

$$\xi''=-\xi'++\frac{\omega(P+Q_1)+P_1+Q}{\omega-1}=h,$$

d'où

$$\frac{dx}{dt}=\frac{K_1}{V^2}(\omega-1)(\xi'-x)(h-x).$$

» Par l'intégration cette équation donne

$$L\left(\frac{\xi}{\xi - x}\frac{h-x}{h}\right) = \frac{K_1}{V^2}\left(\omega - 1\right)(h-\xi)t,$$

ou, en passant des logarithmes naturels aux logarithmes ordinaires,

$$\log\left(\frac{\xi}{\xi - x}\frac{h-x}{h}\right) = 0,434\frac{K_1}{V^2}\left(\omega - 1\right)(h-\xi)t. \text{ »}$$

§ II. — Phénomènes d'éthérification dans les systèmes gazeux.

26. Dans la théorie générale qui précède, on a admis, pour simplifier, que la quantité de composé formée dans l'unité de temps est simplement proportionnelle aux masses réagissantes. Nous allons voir que cette hypothèse se vérifie pour l'éthérification des systèmes liquides : ce sont ceux qui ont été étudiés avec le plus de détails.

Dans le cas de l'éthérification des systèmes gazeux, l'expérience ([1]) a montré que la grandeur de la limite dépend de la pression des gaz réagissants, c'est-à-dire du degré de rapprochement des molécules. Dès lors, la théorie précédente ne suffit plus, car la valeur absolue de la limite à laquelle elle conduit est proportionnelle aux poids des corps introduits, et par conséquent la grandeur de la limite exprimée en centièmes est indépendante de ces poids.

Il serait donc nécessaire pour l'étude de l'éthérification dans les systèmes gazeux de reprendre les formules générales que nous avons proposées dès le début et qui donnent pour la limite l'équation

$$b\,p^{\beta}p'^{\beta} = b_1\,p_1^{\beta_1}p_1'^{\beta_1}.$$

([1]) Expériences de M. Berthelot : *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVI, p. 59, et t. LXVIII, p. 239; *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 76.

Le calcul pourrait se faire par des procédés analogues à ceux que nous avons suivis pour la dissociation, mais il nous semble inutile d'y insister.

§ III. — Phénomènes d'éthérification dans les systèmes liquides.

27. L'ensemble des phénomènes d'éthérification a été étudié par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles d'une manière complète, dans un travail qui est un véritable modèle (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1862, t. LXV et LXVI; année 1863, t. LXVIII). Ici l'on a d'une part l'action de l'alcool sur l'acide, formant un éther en mettant de l'eau en liberté; d'autre part, l'action de l'éther sur l'eau pour reproduire l'acide et l'alcool.

28. *Étude de la vitesse de la réaction.* — Au point de vue de la vitesse de la réaction, la comparaison des résultats de la théorie à ceux de l'expérience a été faite par MM. Guldberg et Waage pour le cas spécial de l'action exercée par l'alcool ordinaire sur l'acide acétique en proportions atomiques à la température ordinaire (*Journal für praktische Chemie*, 1879, t. XIX, p. 83). Ils ont appliqué pour cela les formules générales qu'ils ont données pour les systèmes solubles et que nous avons reproduites plus haut (n° 25).

L'équation de la limite donne dans ce cas $\xi = \frac{2}{3}$ et $h = 2$. L'équation de la vitesse de la réaction devient ainsi

$$\log \frac{2 - x}{2 - 3x} = ct;$$

en exprimant le temps t en jours et en comprenant dans le coefficient c toutes les constantes. On déduit des expériences $c = 0,0025$ et l'on a ainsi les nombres suivants :

Action de l'acide acétique sur l'alcool réagissant à équivalents égaux à la température ordinaire.

Nombre de jours.	Proportion x éthérifiée observée.	Proportion x éthérifiée calculée.
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
100	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499

29. *Étude de la limite.* — Au point de vue de la limite, nous reproduirons les développements présentés sous une forme très élégante par M. van't Hoff (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* année 1877, n°7, p. 669); ils sont conformes aux principes donnés plus haut.

« Admettons simplement l'hypothèse que la vitesse d'une réaction est proportionnelle au produit des nombres de molécules P et Q réagissantes et inversement proportionnel au volume V. Cette hypothèse est représentée par une équation de la forme

$$\frac{du}{dt} = c\frac{P.Q}{V}.$$

» Prenons pour unité le nombre des molécules d'acide réagissantes et appelons :

k le nombre de molécules d'alcool ajoutées à l'origine,
q » » d'eau ajoutées à l'origine,
u » » d'éther formées à l'instant considéré.

» Le liquide contient, à l'instant considéré, les nombres suivants de molécules :

Acide	$(1 - u)$	Alcool	$(k - u)$
Éther.......	u	Eau.......	$(q + u)$

» La vitesse de la formation de l'éther est donc

$$\frac{du_1}{dt} = c_1 \frac{(1 - u)(k - u)}{V}$$

et la vitesse de la destruction de l'éther

$$\frac{du_2}{dt} = c_2 \frac{u(q + u)}{V},$$

en désignant par c_1 et c_2 les coefficients d'action : d'une part, de l'alcool sur l'éther; de l'autre, de l'eau sur l'éther.

» La vitesse totale de l'éthérification est donc

$$\frac{du}{dt} = \frac{du_1}{dt} - \frac{du_2}{dt} = c_1 \frac{(1 - u)(k - u)}{V} - c_2 \frac{u(q + u)}{V}.$$

» Comme la vitesse de la formation de l'éther diminue sans cesse, tandis que la réaction contraire augmente constamment, il se produit nécessairement une limite. Elle est donnée par l'équation en y posant $\frac{du}{dt} = 0$, d'où

$$c_1(1 - u)(k - u) = c_2 u(q + u).$$

» ..... MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont fait des déterminations répétées en prenant l'alcool et les acides en proportions équivalentes et ils ont trouvé qu'en moyenne les 66,6 pour 100, soit les $\frac{2}{3}$ du mélange, se changent alors en éther. Il s'ensuit que, dans l'équation limite, on a $u = \frac{2}{3}$ pour $k = 1$ et $q = 0$, d'où

$$c_1 = 4c_2.$$

» L'équation limite, en y introduisant ces valeurs, se présente alors sous la forme très simple

$$(1) \qquad 4(1-u)(k-u) = u(q+u).$$

» ..... La valeur k s'applique à l'alcool, la valeur u à la quantité d'acide changé en éther; mais, comme l'acide se comporte absolument comme l'alcool, l'équation prendrait la même forme si u représentait la proportion d'alcool changée en éther et k la quantité d'acide.

» De même, la valeur q, qui représente la quantité d'eau ajoutée au début, peut, sans que l'équation en soit changée, représenter une quantité d'éther ajoutée au début, puisque celle-ci se comporte tout à fait comme l'eau au point de vue de la nouvelle quantité d'éther formé.

» .... Passons aux comparaisons numériques.

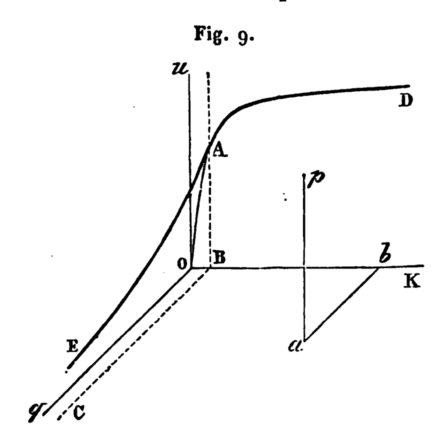
» En résolvant l'équation, on a pour u la valeur

$$u = \frac{1}{6}\left[4(k+1) + q - \sqrt{16(k^2-k+1) + 8q(k+1) + q^2}\right].$$

» Les différentes valeurs de u réunies dans cette formule peuvent se représenter géométriquement. Prenons dans l'espace un système de trois axes rectangulaires coordonnés, sur lesquels nous porterons des longueurs proportionnelles aux valeurs des trois variables k, q et u : les valeurs de u seront représentées par une surface du second degré, que nous appellerons *surface limite*.

Surface-limite représentant les phénomènes d'éthérification arrivés à l'état d'équilibre.

Fig. 9.



» Choisissons deux sections de la surface qui correspondent aux observations les plus nombreuses.

» 1° Considérons d'abord le cas où l'alcool et l'acide sont mis en présence en proportions variables, mais sans addition d'eau : on a alors $q = 0$ et on obtient la courbe OAD, section de la surface avec le plan (Ou, Ok) ; elle est représentée par l'équation

$$u = \frac{2}{3}\left(k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1}\right).$$

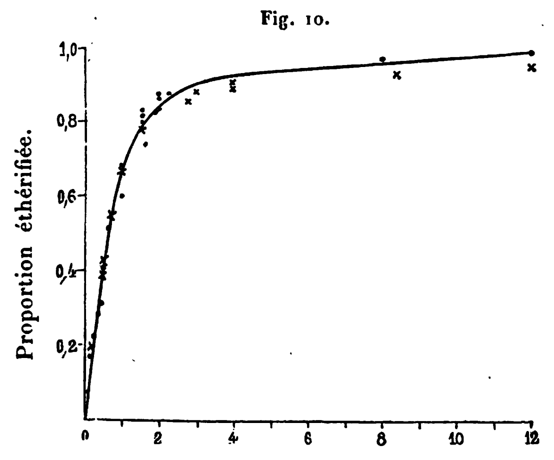
» Comparons, sous forme graphique et sous forme numérique, les résultats de la théorie et de l'expérience.

Proportion éthérifiée.

NOMBRE k d'équivalents en excès.	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE (alcool en excès).					RÉSULTATS du calcul théorique.	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE (acide en excès).				
	I.	II.	III.	IV.	V.		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
0,05	//	//	//	//	0,05	0,049	//	//	//	//	//
0,08	//	//	//	//	0,078	0,078	//	//	//	//	//
0,18	//	//	//	//	0,171	0,171	//	//	//	//	//
0,20	//	//	//	//	//	0,189	0,193	//	//	//	//
0,28	//	//	//	//	0,226	0,232	//	//	//	//	//
0,33	//	//	//	//	0,293	0,311	//	//	//	//	//
0,45	//	//	//	//	//	0,389	0,39	//	//	//	//
0,5	//	//	//	//	0,414	0,423	0,429	//	//	//	//
0,67	//	//	//	//	0,519	0,528	0,548	//	//	//	//
1	0,6	0,682	0,675	0,072	0,665	0,667	0,665	0,665	0,675	0,648	0,667
1,5	//	//	0,792	0,838	0,819	0,785	0,779	//	0,759	//	//
2	//	0,87	0,86	0,872	0,858	0,845	0,828	0,831	0,84	//	0,869
2,24	//	//	//	//	0,876	0,864	//	//	//	//	//
2,8	0,892	//	//	//	//	0,895	0,856	//	//	//	//
3	//	0,9	//	//	//	0,902	0,882	0,87	//	0,874	0,894
4	//	//	//	//	//	0,929	0,902	0,893	//	//	//
8	//	//	//	//	0,966	0,945	//	//	//	//	//
8,4	//	//	//	//	//	0,949	0,92	//	//	//	//
12	//	//	//	//	//	0,978	0,932	//	//	//	//
19	//	//	//	//	//	0,986	0,95	//	//	//	//
500	//	//	//	//	//	1	1	//	//	//	//

Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour l'éthérification opérée en présence d'un excès d'alcool ou d'acide.

Fig. 10.



Nombre k d'équivalents d'alcool pour un équivalent d'acide, ou nombre d'équivalents d'acide pour un équivalent d'alcool.

La courbe représente les résultats du calcul. Les résultats de l'expérience sont représentés par des points quand l'alcool est en excès, par des croix quand l'acide est en excès.

Échelles : 5^{mm} pour $1^{éq}$ d'alcool ou d'acide en excès.
5^{mm} pour 0, 1 éthérifié.

» 2° Considérons maintenant le cas où l'alcool et l'acide sont pris à équivalents égaux et mis en présence de quantités d'eau croissantes (ou d'éther). On a alors $k = 1$ et on obtient la courbe AE, section de la surface avec le plan ABC parallèle au plan $(O u, O q)$ à une distance $k = 1$ (*fig.* 9). Elle est représentée par l'équation

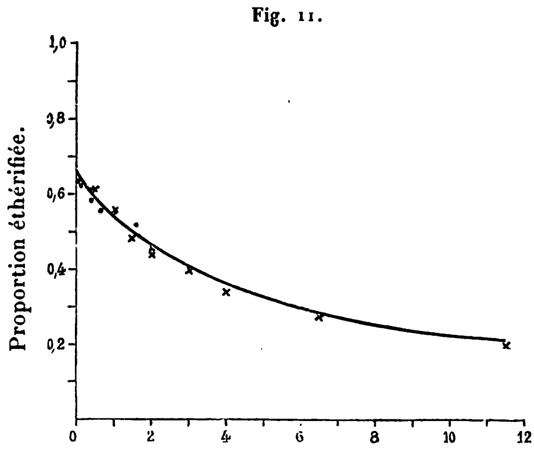
$$u = \frac{1}{6}\left(q + 8 - \sqrt{16 + 16q + q^2}\right).$$

» Comparons, sous forme graphique et sous forme numérique, les résultats de la théorie avec ceux de l'expérience.

NOMBRE q d'équivalents d'eau ou d'éther.	RÉSULTATS de l'expérience (éther en excès). I.	RÉSULTATS du calcul théorique.	RÉSULTATS de l'expérience (eau en excès). II.	III.
0.............	0,665	0,667	0,665	0,665
0,05..........	0,639	0,658	"	"
0,13..........	0,626	0,646	"	"
0,43..........	0,589	0,604	"	"
0,5...........	"	0,596	"	0,614
0,55..........	"	0,59	"	0,614
0,95..........	0,563	0,557	"	"
1.............	"	0,542	0,559	0,547
1,5...........	"	0,5	"	0,486
1,6...........	0,521	0,492	"	"
2.............	"	0,465	0,452	0,458
3.............	"	0,41	0,407	"
4.............	"	0,368	"	0,341
6,5...........	"	0,288	"	0,284
11,5..........	"	0,212	"	0,198
23............	"	0,13	0,116	"
49............	"	0,07	0,08	"

Courbe représentant la comparaison de l'expérience et de la théorie pour l'éthérification opérée en présence d'un excès d'eau ou d'éther.

Fig. 11.



Nombre q d'équivalents d'eau ou d'éther en excès.

La courbe représente les résultats des calculs théoriques. Les résultats de l'expérience sont représentés par des points quand l'éther est en excès, par des croix quand l'eau est en excès.

Échelles : 5mm pour 0,1 éthérifié avec 1éq d'eau ou d'éther en excès.

M. van't Hoff a comparé pour beaucoup d'autres cas les résultats numériques de sa théorie à ceux de l'expérience. On trouvera ces détails dans son Mémoire original.

30. *Influences dans l'éthérification d'actions secondaires.* — Certaines actions secondaires peuvent exercer sur l'éthérification une influence qui a été négligée dans les calculs précédents : ainsi l'affinité de l'eau pour l'acide libre doit retarder l'action de cet acide sur l'alcool.

C'est en partant de ce point de vue qu'en 1867 MM. Guldberg et Waage avaient présenté une théorie de l'éthérification beaucoup plus compliquée que celle de 1879 (*Études sur les affinités chimiques*, publiées en 1867

comme programme de l'Université de Christiania; en 1879, *Journal für praktische Chemie*, t. XIX, p. 69). Voici les principes de cette ancienne théorie.

Soient les masses actives actuellement en liberté :

$$\text{acide} = p,\quad \text{alcool} = q,\quad \text{éther} = p',\quad \text{eau} = q'.$$

Les réactions de beaucoup les plus importantes sont celles qui s'exercent entre l'alcool et l'acide pour produire l'éther, entre l'éther et l'eau pour le décomposer. On les évalue de la même manière que jusqu'ici, en multipliant les masses actives correspondantes par des constantes k et k' appelées *coefficients d'affinité*.

Coefficients d'affinité.	Masses actives en présence.	Quantité d'éther formé.
De l'alcool pour l'acide k..........	p et q	$k\,p\,q$
De l'éther pour l'eau k'..........	p' et q'	$-k'p'q'$

Mais, en outre, on tient compte, de la même manière, de l'accélération ou du retard que le phénomène peut subir par suite des actions secondaires, soit chimiques, soit physiques, que tous les corps en présence peuvent exercer entre eux deux à deux. On appelle *coefficients d'action* les constantes suivantes de ces actions secondaires qu'on trouvera sans doute plus ou moins discutables :

Coefficients d'action résumant les influences	Masses actives en présence.	Quantité d'éther décomposé.
De l'acide sur l'éther et de l'éther sur l'acide α	p et p'	$\alpha p p'$
De l'acide sur l'eau et de l'eau sur l'acide β	p et q'	$\beta p q'$
De l'alcool sur l'éther et de l'éther sur l'alcool γ	q et p'	$\gamma p' q$
De l'alcool sur l'eau et de l'eau sur l'alcool δ	q et q'	$\delta q q'$

Quand l'équilibre s'établit entre toutes ces réactions différentes, il y a dans un temps donné autant d'éther formé

que d'éther décomposé. On a donc l'équation d'équilibre

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'.$$

Les mêmes considérations, appliquées à l'étude dela vitesse de la réaction $\frac{dx}{dt}$ donneraient

$$\frac{dx}{dt} = kpq - k'p'q' - \alpha pp' - \beta pq' - \gamma p'q - \delta qq'.$$

MM. Guldberg et Waage ont comparé numériquement les résultats de cette théorie à ceux de l'expérience ; l'accord est en général satisfaisant, ce qui n'a rien d'étonnant à cause du grand nombre de constantes dont on dispose. Il nous semble inutile de rapporter ici les détails de cette comparaison, puisque cette théorie compliquée et discutable a été abandonnée en 1879 par ses propres auteurs.

§ IV. — Décomposition d'un sel insoluble par un sel soluble.

31. *Théorie générale d'après MM. Guldberg et Waage.* — Dans cette réaction, le système des corps en présence n'est plus homogène. La théorie basée sur les principes généraux donnés plus haut a été développée, comme il suit, par MM. Guldberg et Waage, en 1879 (*Journal für praktische Chemie,* année 1879, t. XIX, p. 88).

« Dans le cas où un corps insoluble se trouve dans un liquide, on ne peut pas admettre que sa masse active, c'est-à-dire le nombre de molécules qui prennent part à la réaction, augmente dans la même proportion que son poids total ..... Aussi, lorsqu'on emploie des corps insolubles, il convient d'organiser les expériences de manière que la masse de ces corps insolubles reste constante pendant toute la série des expériences. Il suffit, pour cela, d'avoir les corps insolubles en quantité suffisamment grande pendant toute la durée de la réaction et, en outre, d'avoir soin que le vo-

lume total de la dissolution soit le même pour toutes les expériences. Des recherches directes, instituées dans ce but, nous ont montré qu'une augmentation assez grande du poids du corps insoluble n'accroît pas d'une manière notable la masse active de ce même corps. Par exemple, on peut admettre que, dans 100^{cc} d'une dissolution, 1^{gr} ou 2^{gr} d'un corps insoluble donnent le même résultat.

» Si l'on suppose que les corps insolubles agissent avec une masse constante, on peut introduire cette masse dans les équations comme une grandeur constante et la déterminer ensuite d'après les expériences.

» Prenons les mêmes notations que précédemment (nº 25), et considérons un système de quatre corps, donnant une double décomposition représentée par l'équation

$$A + B_1 = A_1 + B.$$

» Les conditions de l'équilibre pourront s'écrire

$$(1) \qquad k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}.$$

» Admettons que les corps A et B soient insolubles et que leurs masses p et q puissent être regardées comme constantes ; nous pouvons alors poser

$$\frac{p}{q} = c.$$

» En posant en outre, pour abréger, $\frac{ck}{k_1} = c_1$, il vient

$$(2) \qquad \frac{p_1}{q_1} = c_1.$$

» Ainsi, *le rapport entre les quantités des deux corps solubles est toujours le même pour l'équilibre*.

» Admettons que les corps insolubles aient des masses actives égales, ce qui a lieu dans beaucoup de cas ; alors le rapport c_1 est égal à $\frac{k}{k_1}$.

» Soient P_1 et Q_1 les quantités des deux corps solubles existant à l'origine, et admettons que la quantité ξ de A_1 se transforme en B_1 ; on aura

$$p_1 = P_1 - \xi \quad \text{et} \quad q_1 = Q_1 + \xi.$$

» Ces valeurs, introduites dans l'équation (2), donnent, tout calcul fait, pour la limite de la réaction

$$(3) \qquad \xi = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}.$$

» La marche de la réaction avec le temps peut se calculer de la même manière que précédemment (n° 25). Si, après le temps t, une quantité x du corps A_1 est transformée en B_1, et si V est le volume du liquide, on a

Vitesse de la réaction entre A_1 et B. $K_1 \frac{P_1 - x}{V} \frac{q}{V}$,

Vitesse de la réaction entre A et B_1. $K \frac{p}{V} \frac{Q_1 + x}{V}$.

» La vitesse absolue correspond à la différence entre ces deux expressions ; elle est donc

$$(4) \qquad \frac{dx}{dt} = \frac{K_1 q}{V^2}[P_1 - x - c_1(Q_1 + x)],$$

ou, en introduisant la valeur de la limite ξ,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 q}{V^2}(1 + c_1)(\xi - x).$$

» L'intégration donne

$$(5) \qquad L \frac{\xi}{\xi - x} = \frac{K_1 q}{V^2}(1 + c_1)t.$$

32. *Décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de potasse.* Appelons :

A = sulfate de baryte, B = carbonate de baryte,
A_1 = sulfate de potasse, B_1 = carbonate de potasse.

MM. Guldberg et Waage concluent de leurs propres expériences (décrites dans leurs *Études sur les affinités chimiques,* p. 11) que pour l'état d'équilibre :

$$c_1 = \frac{\text{quantité de sulfate de potasse}}{\text{quantité de carbonate de potasse}} = \frac{1}{4},$$

ou, en d'autres termes : *La quantité totale de potasse se partage de manière que* $\frac{4}{5}$ *passent à l'état de carbonate et* $\frac{1}{5}$ *à l'état de sulfate.*

A l'aide de cette règle et de l'équation (3), on calcule la proportion transformée :

Quantité primitive de sulfate de potasse	Quantité de carbonate de potasse	Quantité transformée	
		ξ observé.	ξ calculé.
P_1.	Q_1.		
0..........	3,5	0,719	0,700
0	2,5	0,500	0,500
0..........	2	0,395	0,400
0..........	1	0,176	0,200
0,25.......	2	0,200	0,200
0,25.......	2,5	0,300	0,300
0,25.......	3	0,408	0,400
0,25.......	3,8	0,593	0,560
0,50.......	2	trace	0,000

33. *Décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de soude.* Appelons :

A = sulfate de baryte, B = carbonate de baryte,
A_1 = sulfate de soude, B_1 = carbonate de soude.

MM. Guldberg et Waage déduisent de leurs expériences

$$c_1 = \frac{\text{quantité de sulfate de soude}}{\text{quantité de carbonate de soude}} = \frac{1}{5},$$

Quantité de sulfate de soude	Quantité de carbonate de soude	Quantité transformée	
		ξ	ξ
P_1.	Q_1.	observé.	calculé.
0..........	5	0,837	0,833
0..........	3,5	0,605	0,583
0..........	2	0,337	0,333
0..........	1	0,157	0,167
0,2956.....	3	0,234	0,254
0,2956.....	3,86	0,438	0,397
0,2956.....	4,10	0,440	0,437
0,2956.....	4,73	0,558	0,543

34. *Influence des actions secondaires.* — En 1867, MM. Guldberg et Waage avaient abordé la même étude par une méthode beaucoup plus compliquée à laquelle ils ont renoncé en 1879 et qui rappelle celle que nous avons citée pour l'éthérification (n° 30). Ils tenaient compte alors, par des coefficients distincts, non seulement de l'action du sulfate de baryte sur le carbonate de potasse et de l'action inverse du carbonate de baryte sur le sulfate de potasse, mais encore des actions secondaires et très discutables qui peuvent se produire :

Entre le sulfate de baryte et le carbonate de baryte;
Entre le sulfate de baryte et le sulfate de potasse;
Entre le carbonate de potasse et le carbonate de baryte;
Entre le carbonate de potasse et le sulfate de potasse;
Enfin entre l'eau et les quatre sels en présence.

§ V. — Réactions inverses de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer.

35. J'appliquerai encore la méthode générale indiquée précédemment à l'interprétation des expériences classiques de M. H. Sainte-Claire Deville sur les actions inverses de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de

fer (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* année 1870, t. LXX, p. 1109 et 1201; t. LXXI, p. 30; *voir* également la Note de M. Debray dans les *Comptes rendus* de 1879, t. LXXXVIII, p. 1341).

Du fer, à une température constante, est mis en présence d'une atmosphère de vapeur d'eau ayant une tension e qui est maintenue constante. On constate que l'hydrogène produit atteint une tension h qui dépend à la fois de la température et de la tension e de la vapeur d'eau.

L'équilibre résulte des deux réactions inverses de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer. On peut à chacune de ces réactions appliquer les considérations développées à propos de la combinaison dans un système non homogène (n° 5). Comme le fer est en grand excès, sa masse active M, qui dépend surtout de sa surface, peut être considérée comme constante. Il en est de même de la masse active M_1 de l'oxyde de fer au moment où l'équilibre est atteint.

La quantité transformée par l'action de la vapeur d'eau sur le fer, rapportée à l'unité de temps, est donc

$$M\varphi(e)$$

et la quantité transformée par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de fer dans le même temps est de même

$$M_1\varphi_1(h).$$

La relation caractéristique de l'équilibre est donc

$$M\varphi(e) = M_1\varphi_1(h);$$

φ et φ_1 sont des fonctions que l'on peut prendre en général avec la forme exponentielle, d'où

$$\frac{e^{\beta}}{h^{\beta_1}} = \frac{M_1}{M}.$$

Si les fonctions φ et φ_1 se réduisaient à une simple proportionnalité ou que β fût égal à β_1, on voit que le rapport $\frac{e}{h}$ serait constant pour une même température.

En fait, M. Deville a reconnu qu'il n'y a pas proportionnalité entre les tensions de l'hydrogène et les tensions correspondantes de la vapeur d'eau quand la température du fer reste constante; néanmoins les différences ne sont pas très considérables, comme le montre le Tableau suivant :

TEMPÉRATURE du fer.	FAIBLES TENSIONS de vapeur d'eau.		FAIBLES TENSIONS de vapeur d'eau.		RAPPORTS des tensions de l'hydrogène sec et de la vapeur d'eau.	
	Tension de la vapeur d'eau. e.	Tension de l'hydrogène sec. h.	Tensions de la vapeur d'eau. e_1.	Tension de l'hydrogène sec. h_1.	$\frac{h}{e}$.	$\frac{h_1}{e_1}$.
o	mm	mm	mm	mm		
200	4,6	95,9	9,7	195,3	20,8	20,1
360	4,6	40,4	9,5	76,3	8,8	8,0
440	4,6	25,8	10,1	57,9	5,6	5,8
860	4,6	12,8	13,0	23,9	2,8	1,8
1040	4,6	9,2	12,7	19,1	2,0	1,3
1600?	4,6	5,1	16,3	11,7	1,1	0,7

La loi de proportionnalité, c'est-à-dire l'égalité des rapports $\frac{h}{e}$ et $\frac{h_1}{e_1}$, correspondrait à $\beta = \beta_1$. Comme ces rapports, pour une même température, ne diffèrent pas beaucoup l'un de l'autre, il faut en conclure que les deux réactions inverses sont soumises à des lois très peu différentes.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES D'APRÈS LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

36. L'étude des équilibres chimiques peut être abordée par une tout autre méthode que celle que nous avons suivie jusqu'ici, c'est-à-dire en partant de la théorie mécanique de la chaleur. Seulement les principes mêmes de cette théorie ne permettent que d'envisager les conditions de l'équilibre, abstraction faite des intermédiaires entre l'état initial et l'état final.

Nous nous bornerons à réunir les conclusions générales auxquelles on est arrivé dans cet ordre d'idées.

I. — Dissociation des systèmes non homogènes.

37. M. Peslin a établi la loi des tensions de dissociation des corps solides ou liquides qui laissent dégager un gaz en se décomposant (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, t. XXIV, p. 208). Il a étendu à ce changement d'état chimique l'équation qui détermine la loi des tensions maxima des vapeurs saturées en fonction de leurs chaleurs latentes de vaporisation :

$$E\frac{L}{273+t} = (u'-u)\frac{dp}{dt};$$

$E = 425^{kgm}$, équivalent mécanique d'une calorie ;

L chaleur latente de vaporisation (ou de décomposition) à t^{o} rapportée à l'unité de poids du liquide, et exprimée en calories ;

u et u' volumes occupés avant et après vaporisation (ou décomposition) à t^{o} par l'unité de poids du liquide ;

p tension maximum de la vapeur saturée à t^{o}, exprimée en kilogrammes (ou tension du gaz dégagé par la décomposition).

Des considérations théoriques analogues ont été émises par MM. Dupré, Naumann, Horstmann, Moutier (voir en particulier la Notice de M. Moutier sur les changements d'état non réversibles, *Revue scientifique* du 2 octobre 1880).

II. — Dissociation des systèmes homogènes

38. *Température des flammes : études de M. Vicaire* (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1870, t. XIX, p. 118). — M. Vicaire a publié une étude théorique très intéressante sur la température et la dissociation dans les flammes. Nous ne pouvons que renvoyer à ce Mémoire : l'auteur n'y a pas eu directement en vue la détermination de la fraction de dissociation dans un milieu maintenu à une température constante.

39. *Théorie de M. Horstmann* (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, 20 novembre 1873, t. CLXX.) — La théorie de M. Hortsmann est fondée sur la considération de l'*entropie*, cette grandeur qui a été définie par M. Clausius [1] et qui dans aucun changement possible d'un système ne peut diminuer. « Cette entropie sera la plus grande possible quand il y aura le plus possible de molécules détruites, mais le moins possible de chaleur consommée, et quand, en outre, les molécules de chacun des gaz seront éloignées le plus loin possible les unes des autres. En général, cela n'a pas lieu pour la destruction totale d'un composé : il y aura donc seulement une décomposition partielle. » La condition de l'équilibre chimique d'un mélange de corps s'exprimera donc par la relation $dS = 0$, en appelant S l'entropie du système.

---

[1] Soit S l'entropie; soit Q la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à un corps pendant qu'il passe d'un état initial à son état actuel; soit T la température absolue. On a, par définition,

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

En ce qui concerne les systèmes gazeux, M. Horstmann s'est attaché spécialement au cas où un poids moléculaire d'un gaz composé donne une seule molécule de chacun de ses éléments et où pendant la décomposition la pression totale reste constante. Tel est précisément le cas de l'acide iodhydrique. La formule à laquelle arrive M. Horstmann est la suivante :

(1) $$o = \frac{q}{T} + AR\left(1 + \frac{2z}{2 - z + m} - L\frac{1}{u_0}\frac{z}{(1 - z + m)(1 - z)}\right) + C.$$

q, quantité de chaleur absorbée par la décomposition ou dégagée par la formation du poids moléculaire du corps composé.

T, température absolue (comptée à partir du zéro absolu).

A, équivalent calorifique du travail, égal à l'inverse de l'équivalent mécanique d'une calorie, soit $\frac{1}{423}$.

R, une constante propre à chaque gaz : si p_0, v_0 et T désignent trois valeurs simultanées de la pression, du volume et de la température absolue pour le poids moléculaire du gaz, on a $R = \frac{p_0 v_0}{T}$.

z, proportion du corps composé possible qui reste à l'état de combinaison au moment de l'équilibre.

m, nombre de molécules en excès de l'un des éléments.

C, constante, indépendante de la température si le gaz peut être considéré comme un gaz parfait.

Dans le cas des proportions atomiques, cette formule se réduit à

$$o = \frac{q}{T} + AR\left(1 + \frac{2z}{2 - z} - L\frac{1}{u_0}\frac{z}{(1 - z)^2}\right) + C.$$

Arrêtons-nous un moment sur les principales conséquences de cette théorie :

1° La *limite de la réaction serait indépendante de la*

pression, car la formule ne renferme pas le volume occupé par le poids moléculaire du corps considéré. D'après M. Horstmann, cette conclusion devrait du reste être restreinte au cas de gaz qui suivent la loi de Mariotte et qui se combinent sans condensation.

2° *La limite de la réaction varie avec la température.*

Ces variations dépendraient essentiellement de la grandeur de la quantité de chaleur q dégagée par le corps composé au moment de sa formation. Si cette quantité de chaleur est nulle, la limite serait indépendante de la température.

3° *La limite de la réaction varie avec l'excès de l'un des éléments.*

A cet égard, la formule (1) donnée par M. Horstmann peut, pour une température donnée, être comparée exactement aux résultats de l'expérience pour l'acide iodhydrique. Réunissons tous les termes constants en un seul C', et passons des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires, au moyen du coefficient 0,434; il viendra

$$C' = \frac{0,868\,z}{2 - z + m} - \log \frac{z}{(1 - z + m)(1 - z)}.$$

Prenons comme point de départ le cas des proportions atomiques où $m = 0$ et où l'expérience a donné, pour la température de 440°, $z = 0,76$. La constante C' sera ainsi déterminée, et les résultats obtenus avec différents excès de l'un des gaz pourront se calculer par l'équation suivante :

$$\log \frac{z}{(1 - z + m)(1 - z)} - \frac{0,868\,z}{2 - z + m} = 0,5884.$$

On a ainsi z, c'est-à-dire le rapport de la quantité combinée à la quantité de composé possible, ou le rapport de l'hydrogène combiné à l'hydrogène combinable. On peut en déduire par un calcul très simple le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, qui est le nombre donné

immédiatement par l'expérience (voir *Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII, p. 225, et plus haut, n°s 11 et 22).

On obtient les résultats suivants :

Valeurs de *m* (nombre d'équivalents d'hydrogène en excès).	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Valeurs de *z* calculées.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total	
			calculé.	observé.
0	1	0,760	0,240	0,240 (1)
0,2755	0,784	0,844	0,338	0,350
0,50	0,667	0,8765	0,415	
0,898	0,527	0,9050	0,523	0,547
1,000	0,500	0,91	0,545	
2,876	0,258	0,9482	0,755	0,774
3,000	0,250	0,95	0,763	
19,000	0,050	0,9865	0,951	
99,00	0,010	0,9979	0,990	

La concordance avec les résultats de l'expérience est très suffisante.

40. *Théorie de M. Gibbs* (2). M. Gibbs, professeur au collège Yale, à New-Haven (Connecticut), a étudié les phénomènes de dissociation en partant des mêmes principes que M. Horstmann :

1° Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles de l'état du système qui n'altèrent pas son énergie, la variation de son entropie soit ou nulle ou négative.

---

(1) 0,240 base du calcul.

(2) *Équilibre des substances hétérogènes*, Mémoire de 520 pages, publié de 1875 à 1878, dans les *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, tome III : ce Mémoire traite des questions les plus diverses. La dissociation est étudiée plus spécialement dans une Note qui a paru en 1879, dans le tome XVIII de l'*American Journal of Sciences and Arts*, et qui a pour titre : *Sur les densités de vapeurs de l'acide hypoazotique, de l'acide formique, de l'acide acétique et du perchlorure de phosphore.*

2° Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles d'état du système qui n'altèrent pas son entropie, la variation de son énergie soit ou nulle ou positive.

En partant de là, et en considérant des gaz *parfaits*, on arrive à une équation qui lie la température avec le volume et les masses respectives des gaz libres et combinés. On peut donc calculer la fraction de dissociation pour un état quelconque du système. La formule est d'une application beaucoup plus générale que celle de M. Horstmann, parce qu'elle comprend toutes les compositions possibles, au lieu de se borner au cas d'une combinaison sans condensation.

Les résultats les plus importants des calculs de M. Gibbs sont les suivants :

1° Lorsqu'il s'agit d'un gaz composé formé sans condensation, la limite de la dissociation est indépendante de la température : elle ne varie qu'avec la pression.

2° Dans tout autre cas, la limite de la dissociation dans un composé gazeux dépend à la fois de la température et de la pression. On peut, alors, dans la période de dissociation, produire la décomposition par une simple diminution de pression.

M. Gibbs a comparé numériquement sa théorie avec l'expérience pour l'acide hypoazotique, l'acide formique, l'acide acétique et le perchlorure de phosphore. La concordance est assez satisfaisante.

Pour donner une idée plus précise de cette théorie, je l'appliquerai moi-même à l'acide iodhydrique.

« L'énergie d'un mélange de gaz peut être représentée par une expression de la forme

$$m_1(c_1 t + E_1) + m_2(c_2 t + E_2) + \ldots,$$

avec autant de termes qu'il y a de gaz différents : $m_1, m_2, \ldots$ désignent les quantités en poids des différents gaz ; $c_1, c_2, \ldots$ leurs

chaleurs spécifiques à volumes constants; $E_1, E_2, \ldots$ d'autres constantes, et t la température absolue.

» De même l'entropie du mélange gazeux a pour expression

$$m_1\left(H_1 + c_1 Lt - a_1 L\frac{m_1}{v}\right) + m_2\left(H_2 + c_2 Lt - a_2 L\frac{m_2}{v}\right) + \ldots;$$

v désigne le volume; $H_1, a_1, H_2, a_2, \ldots$ des constantes propres aux différents gaz; $a_1, a_2, \ldots$ sont inversement proportionnelles à leurs densités. Les logarithmes sont les logarithmes népériens.

» La condition pour que l'énergie ne varie pas donne

$$(1)\quad \begin{cases} 0 = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + \ldots)\,dt \\ \qquad + (c_1 t + E_1)\,dm_1 + (c_2 t + E_2)\,dm_2 + \ldots . \end{cases}$$

» La condition que l'entropie soit un maximum exige que sa variation soit nulle lorsque l'énergie et le volume sont constants, ce qui donne

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \ldots}{t}\,dt\left(H_1 - a_1 + c_1 Lt - a_1 L\dfrac{m_1}{v}\right)dm_1 \\ \qquad + \left(H_2 - a_2 + c_2 Lt - a_2 L\dfrac{m_2}{v}\right)dm_2 + \ldots = 0. \end{cases}$$

» Éliminons dt; nous avons

$$(3)\quad \begin{cases} 0 = \left(H_1 - a_1 - c_1 - \dfrac{E_1}{t} + c_1 Lt - a_1 L\dfrac{m_1}{v}\right)dm_1 \\ \quad + \left(H_2 - a_2 - c_2 - \dfrac{E_2}{t} + c_2 Lt - a_2 L\dfrac{m_2}{v}\right)dm_2 + \ldots \text{»} \end{cases}$$

Attachons-nous maintenant spécialement au cas de l'acide iodhydrique, et désignons :

Par l'indice n ce qui se rapporte à l'acide iodhydrique,
» 1 » l'hydrogène,
» 2 » la vapeur d'iôde.

Les constantes a_1, a_2, a_n de l'équation (3) sont inversement proportionnelles aux densités. Comme 2[vol] d'hydrogène s'unissent

à 2^{vol} de vapeur d'iode pour former 4^{vol} d'acide iodhydrique, on aura

$$\frac{dm_1}{\left(\frac{1}{a_1}\right)} = \frac{dm_2}{\left(\frac{1}{a_2}\right)} = -\frac{dm_n}{\left(\frac{2}{a_n}\right)}.$$

Remplaçons dm_1, dm_2 et dm_n par ces valeurs dans l'équation (3). On obtient, tous calculs faits, une équation de la forme

$$o = A + BLt + CL\left(\frac{m_n}{v}\right)^2 - L\left(\frac{m_1}{v}\right) - L\left(\frac{m_2}{v}\right).$$

En réunissant les trois logarithmes ensemble, v disparaît :

$$(4) \qquad o = A + BLt + \frac{C}{t} + L\frac{m_n^2}{m_1 m_2}.$$

Soit 1 équivalent, ou 127^{gr} d'iode, en présence de $(m+1)$ équivalents d'hydrogène, dont m équivalents sont ainsi en excès. Appelons x le rapport de la quantité d'acide iodhydrique combiné à la quantité d'acide iodhydrique possible : x sera en même temps le poids d'hydrogène actuellement combiné, et l'on aura :

Poids d'acide iodhydrique combiné. $m_n = 128x$
» d'hydrogène libre.......... $m_1 = 1 + m - x$
» d'iode libre.............. $m_2 = 127(1 - x)$

d'où

$$\frac{m_n^2}{m_1 m_2} = \frac{\overline{128}^2}{127}\,\frac{x^2}{(1+m-x)(1-x)}.$$

Comparons deux expériences faites à la même température de 440°, et pour l'une desquelles on ait employé des équivalents égaux des deux corps. Comme, dans ce cas, on a trouvé $1 - x = 0,24$, l'équation (4) conduit à la formule

$$\frac{x^2}{(1+m-x)(1-x)} = \left(\frac{0,76}{0,24}\right)^2.$$

De x on peut, comme d'habitude, passer au rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total (*voir* n° **11**, **II**). On obtient ainsi les résultats suivants :

Valeurs de m (nombre d'équivalents d'hydrogène en excès).	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Valeurs de x calculées.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total — calculé.	observé.
0	1	0,760	0,240	0,240 [1]
0,2755	0,784	0,839	0,342	0,350
0,898	0,527	0,915	0,518	0,547
2,876	0,258	0,968	0,750	0,774

Ainsi, au point de vue de l'action de masse, l'application de la théorie de M. Gibbs conduit à des résultats suffisamment d'accord avec l'expérience. Ils diffèrent d'ailleurs très peu de ceux de la théorie de M. Horstmann. Enfin ils sont identiques à ceux auxquels nous sommes arrivé au moyen de la théorie de la vitesse des actions limitées par les actions inverses, en supposant $\beta = 0,5$, c'est-à-dire dans le cas où la limite de la dissociation serait la même quelle que fût la pression (*voir* n° **11**, IV).

Les théories de M. Gibbs et de M. Horstmann ne diffèrent que par certains termes d'une importance médiocre qu'on néglige dans l'une et qu'on maintient dans l'autre.

41. *Études de M. Moutier.* — M. Moutier, dans ses études de Thermodynamique [2], est arrivé à conclure que dans un système gazeux la dissociation est, au moins dans de certaines limites, indépendante de la pression. Voici les remarques générales qu'il a présentées à ce sujet.

« Considérons un système de deux corps A et B en équilibre : il est indifférent de supposer d'ailleurs les deux corps A et B séparés l'un de l'autre ou bien de les supposer à l'état de mélange.

---

(1) 0,240 base du calcul.

(2) *Revue scientifique*, 2 octobre 1880; *Bulletin de la Société philomathique*, 7e série, t. IV, p. 32; nouveau Mémoire dans le *Bulletin* de 1880. On trouvera dans l'*Encyclopédie chimique* dirigée par M. Frémy (introduction) un travail complet de M. Moutier sur ce sujet.

Le fait que la dissociation serait indépendante de la pression s'exprimerait, dans notre théorie générale, n° 10, en prenant la constante β égale à 0,5.

» Désignons par *a* et *b* les masses de deux points matériels qui appartiennent à ces deux corps en équilibre. D'après ce que nous savons sur les forces moléculaires, nous pouvons regarder ces deux points comme sollicités par une force mutuelle *f*, proportionnelle au produit des masses *a* et *b* et fonction de la distance *r* qui sépare les deux points. Le système des deux corps A et B est en équilibre sous l'ensemble des forces *f*.

» Si l'on double les masses de tous les points matériels du système, si l'on fait varier toutes les masses dans le même rapport, toutes les forces *f* resteront proportionnelles entre elles et l'équilibre subsistera.

» Considérons un système de deux gaz A et B en équilibre dans un vase clos. Pour doubler la masse de chaque point matériel [1], il suffit d'introduire une masse de gaz en équilibre identique à la première, c'est-à-dire de doubler la pression. L'équilibre subsistera et la pression de chacun des gaz A et B rapportée au volume entier du système sera doublée; c'est ce qui arrive dans la dissociation des composés gazeux. *Le rapport des volumes de la combinaison non dissociée au volume des éléments dissociés sera dès lors indépendant de la pression à une même température, au moins entre certaines limites de pression.* Cela est facile à concevoir : à mesure que l'on augmente les masses *a* et *b*, les dimensions de ces masses s'accroissent par rapport à la distance qui les sépare et la fonction de la distance varie lorsque la pression dépasse certaines limites. » (*Revue scientifique du* 2 octobre 1880, page 331.)

Il nous paraît important de remarquer qu'en admettant même le raisonnement que nous venons de reproduire, il

[1] Cette hypothèse me paraît discutable. Les nouveaux points matériels n'iront pas se joindre un à un aux premiers : les distances intermoléculaires changeront, et l'on conçoit qu'il puisse se produire un autre équilibre que celui que l'on admet ici. Cet équilibre est *possible*, mais il ne paraît *pas nécessaire*.

ne serait pas applicable aux très faibles pressions où l'action chimique ne peut plus s'exercer directement entre les molécules trop éloignées les unes des autres. Alors les forces dont on supposait l'existence ne se font plus sentir tant que les molécules restent écartées les unes des autres de leur distance moyenne : il faut que l'extrême mobilité propre aux gaz les rapproche assez à certains moments pour que peu à peu la combinaison ait lieu.

42. *Comparaison des diverses théories.* — I. Les théories fondées sur la thermodynamique, et en particulier celle de M. Moutier, supposent explicitement ou implicitement des pressions assez fortes pour que chaque molécule agisse chimiquement sur la molécule hétérogène la plus voisine. Elles conduisent à ce résultat que, dans le cas d'une combinaison formée sans condensation, le degré de dissociation reste indépendant de la pression.

La théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules gazeuses (n° 7) suppose des pressions assez faibles pour que chaque molécule n'agisse chimiquement sur une autre que lorsqu'elle s'en trouve accidentellement rapprochée par le mouvement intérieur propre aux gaz. Elle conduit à ce résultat que le degré de dissociation varie assez rapidement avec la pression.

Il n'y a point de contradiction entre ces conclusions différentes, puisqu'elles s'appliquent à des états des gaz différents. Nous sommes ainsi ramenés à cette distinction, sur laquelle nous avons tant insisté, des deux phases du phénomène, suivant le rapport de l'intervalle moléculaire au rayon d'affinité chimique. La pression qui sert de séparation entre ces deux cas distincts varie évidemment suivant l'affinité, et par conséquent suivant la nature des corps que l'on considère.

La théorie générale des réactions limitées par l'action inverse, telle que je l'ai exposée dans la première Partie, s'applique indifféremment à ces deux cas distincts, sauf

le changement de valeur d'un coefficient numérique ([1]).

II. Au point de vue de l'influence de l'excès de l'un des éléments, les différentes théories donnent des résultats numériques qui, sans être tout à fait identiques, sont très rapprochés entre eux et concordent suffisamment avec l'expérience. On peut en juger, pour le cas particulier de l'hydrogène et de la vapeur d'iode, par le tableau suivant, emprunté aux différentes parties de ce travail (n°s 11, 22, 39, 40); les nombres cités expriment le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène introduit :

Composition des mélanges primitifs en équivalents.	Expérience.	Théorie de M. G. Lemoine dans différentes hypothèses : $\beta = 0,5$.	$\beta = 0,553$	$\beta = 1$	Théorie de MM. Guldberg et Waage.	Théorie de M. Horstmann.	Théorie de M. Gibbs.
H+I.......	0,240	0,240	0,240	0,240	0,242	0,240	0,240
H+0,784 I.	0,350	0,341	0,344	0,354	0,345	0,338	0,342
H+0,527 I.	0,547	0,518	0,521	0,535	0,519	0,523	0,518
H+0,258 I.	0,774	0,750	0,753	0,765	0,751	0,755	0,750

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons, dans ce Mémoire, exposé parallèlement les principales théories qui cherchent aujourd'hui à suivre *numériquement* les résultats de l'expérience dans les différents phénomènes d'équilibre chimique.

Ces études théoriques ont été abordées de deux manières différentes :

1° En partant de la théorie mécanique de la chaleur ; les principes mêmes de cette théorie ne permettent que d'envisager les conditions de l'équilibre, abstraction faite des intermédiaires entre l'état initial et l'état final ; ils ont

---

([1]) Pour les pressions très faibles, le coefficient β est égal à 1, ou très voisin de 1 (n°s 7 et 8) : la dissociation varie avec la pression.

Si pour les pressions plus fortes β devenait égal à $\frac{1}{2}$, on retrouverait les résultats donnés par la théorie de M. Moutier : ce sont également ceux de M. Horstmann et de M. Gibbs pour le cas d'une combinaison s'effectuant sans condensation, c'est-à-dire qu'alors la dissociation serait indépendante de la pression.

l'avantage de suivre dans tous ses détails l'influence de la température sur les phénomènes considérés ;

2° En adoptant la méthode de la théorie des réactions limitées par une action inverse, c'est-à-dire en évaluant séparément la loi des vitesses de chacune des deux actions qui s'équilibrent ; on peut ainsi pénétrer en quelque sorte dans la marche progressive et le mécanisme des combinaisons chimiques.

Il est assez curieux de constater que ces théories différentes conduisent dans beaucoup de cas à des résultats presque identiques. Cette coïncidence est surtout remarquable lorsqu'on étudie l'influence que l'excès de l'un des corps réagissants exerce sur les équilibres chimiques. L'ensemble de ces phénomènes est assez élucidé pour que la théorie puisse calculer presque à coup sûr les faits que l'expérience n'a pas encore atteints. Ce n'est au fond que le développement mathématique des idées de Berthollet sur l'*action de masse*.

Au contraire, les différentes théories se distinguent les unes des autres par leurs indications relatives à l'influence de la pression dans les équilibres chimiques. Certaines de ces théories restreignent cette influence, et affirment que, lorsqu'un composé gazeux se forme sans condensation, la limite reste sensiblement la même quelle que soit la pression.

La théorie générale des réactions limitées par l'action inverse, telle que je l'ai proposée dans ce travail, semble la plus propre à concilier tout l'ensemble des exigences multiples imposées par l'expérience. J'ai montré, du reste, qu'on doit distinguer deux cas différents suivant la valeur de la pression, c'est-à-dire que la loi de la dissociation n'est pas nécessairement la même, suivant que les molécules gazeuses sont très rapprochées ou très écartées les unes des autres. Dans un système très raréfié, la dissociation doit varier avec la pression.

En fait, l'expérience nous apprend que dans le cas de

l'acide iodhydrique, formé sans condensation, les variations de la limite avec la pression, quoique réelles, sont assez restreintes (M. G. Lemoine); elles sont considérables dans le cas de la combinaison, formée avec condensation, entre l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique (M. Friedel).

Ces diverses considérations théoriques peuvent être utilisées pour mettre en lumière les points sur lesquels l'expérience aurait aujourd'hui le plus d'intérêt à se porter. Ainsi l'influence de la pression dans la dissociation des systèmes gazeux mériterait certainement d'être étudiée dans des limites beaucoup plus étendues que celles qu'on a pu aborder jusqu'ici par des mesures précises. Il est probable qu'on peut décomposer un gaz à certaines températures, par le seul fait de la diminution de pression. Quelles études intéressantes à faire sous ce rapport dans ces systèmes gazeux si raréfiés de M. Crookes, où la pression est dix millions de fois plus petite que nos pressions ordinaires !

Le but de ce Mémoire serait atteint s'il pouvait provoquer de nouvelles expériences de ce genre et vulgariser en même temps l'application des procédés mathématiques pour la direction de diverses recherches de Chimie.

NOUVELLE THÉORIE DU SOLEIL.

CONSERVATION DE L'ÉNERGIE SOLAIRE (1);

PAR C.-W. SIEMENS.

J'ai lu récemment, devant la Société Royale, un Mémoire sur la conservation de l'énergie solaire, qui peut être con-

(1) *A new theory of the Sun : The conservation of solar energy*, publié par le journal *The nineteenth century* d'avril 1882.

sidéré comme une première tentative d'établissement d'un compte de débit et de crédit en faveur du Soleil, regardé jusqu'ici comme le grand dispensateur, prodiguant incessamment son inépuisable trésor de chaleur, sans en récupérer jamais. Une telle proposition touche à la racine même de la Physique solaire et ne saurait éviter la critique; je saisis donc avec plaisir l'occasion que vous avez bien voulu m'offrir, d'aller au-devant des objections, en développant dans votre Revue l'exposé un peu concis de mes opinions, telles que je les ai présentées pour la première fois à la Société Royale.

Dès les premiers âges, l'homme a considéré avec un sentiment de respect et d'admiration notre grand luminaire, à qui nous devons, non seulement la lumière du jour, mais aussi la chaleur féconde dont nous vivons, qui revêt de verdure nos collines, fait couler nos rivières, et sans laquelle la Terre ne saurait produire notre nourriture animale et végétale.

Lorsque nous employons, pour notre confort ou notre industrie, le feu du bois ou de la houille, la science moderne nous apprend que nous ne faisons qu'utiliser les rayons solaires accumulés, par les procédés de la végétation, dans nos forêts ou dans celles des âges géologiques, alors que nos houillères étaient le théâtre du développement d'une puissante nature tropicale. Cette puissance des rayons solaires avait été soupçonnée, avant que la science en eût découvert la signification réelle, par des hommes qui voyaient loin, tels que Georges Stephenson; interrogé sur ce qu'il considérait comme la cause première du mouvement de ses locomotives, Stephenson répondait : « Je pense que ce sont les rayons du Soleil mis en bouteilles » (*the bottled up rays of the Sun*). »

A l'exception de nos houillères, de quelques substances combustibles élémentaires telles que le soufre, et de ce que nous appelons les métaux précieux, notre

Terre est essentiellement formée de corps composés. C'est ainsi que les rivières, les lacs et l'Océan, sont formés d'hydrogène oxydé provenant d'une combustion très énergique; que la croûte terrestre est composée de quartz (combinaison de silicium et d'oxygène), de calcaire (combinaison de calcium et de carbone oxydés) et d'autres métaux, tels que le magnésium, l'aluminium ou le fer, oxydés et combinés entre eux. Nous pouvons donc, en faisant abstraction des quelques substances énumérées plus haut, considérer notre Terre, à sa surface du moins, comme un immense bloc de *scories* qui, s'il était abandonné à lui-même, ne tarderait pas à devenir extrêmement froid, sans vie et sans animation d'aucune sorte.

Il est vrai qu'il existe encore un précieux trésor de chaleur dans l'intérieur de la Terre, qui se trouve, d'après quelques géologues, à l'état de fusion, et qui doit être certainement très chaud; mais cette chaleur intérieure ne saurait nous être d'aucune utilité, à cause de la faible conductibilité de la croûte terrestre, seule voie, à l'exception des actions volcaniques, par laquelle elle puisse se communiquer aux êtres qui vivent à la surface de la Terre.

On peut se faire une idée de la chaleur que reçoit chaque année la surface de la Terre, par ce fait qu'elle est plus d'un million de fois plus considérable que celle que pourrait produire l'extraction annuelle de la houille, qui s'élève à 280 000 000 de tonnes environ.

Si nous dépendons à ce point, pour notre existence même, de la radiation solaire, nous ne pouvons prétendre être intéressés que de loin à la Physique solaire; la question de savoir si et comment l'énergie du Soleil, dont proviennent ses rayons lumineux, calorifiques et chimiques, est susceptible de se maintenir, présente, pour l'avenir de nos descendants, autant d'intérêt que la conservation de nos héritages.

Si la quantité de chaleur, ou plus exactement d'énergie, que reçoit chaque année notre globe, est considérable en comparaison des grandeurs terrestres, l'énergie répandue dans toutes les directions par le Soleil nous frappe comme une immensité presque inconcevable.

La quantité de chaleur rayonnée par le Soleil a été évaluée approximativement, au moyen du pyrhéliomètre de Pouillet et des actinomètres d'Herschel, à 49 millions de calories par mètre carré de sa surface et par heure : sous une autre forme plus saisissante, les 280 000 000 de tonnes de houille que nous extrayons chaque année ne suffiraient, si on les brûlait parfaitement à la surface du Soleil, à maintenir son rayonnement que pendant un quarante-millionième de seconde; ou encore, une masse de houille grosse comme la Terre ne suffirait à conserver l'énergie solaire que pendant trente-six heures.

Si le Soleil était entouré d'une sphère d'un rayon égal à la distance du Soleil à la Terre, ou à 150 000 000 de kilomètres environ, toute cette immense quantité de chaleur serait interceptée; mais, le diamètre apparent de la Terre n'étant que de 70″, elle n'en peut intercepter que la 2250 millionième partie. En admettant que les autres corps planétaires absorbent environ dix fois plus de cette énergie que la Terre, il n'en subsiste pas moins ce fait important que les $\frac{224999999}{225000000}$ de l'énergie solaire se dissipent, rayonnés dans l'espace, absolument perdus en apparence pour le Soleil, et qu'il n'y en a que la 225 millionième partie d'utilisée ou d'interceptée.

Malgré cette énorme dépense de chaleur, la température du Soleil n'a pas diminué sensiblement depuis des siècles, si l'on néglige ses variations périodiques en relation, selon toute apparence, avec les taches du Soleil observées par Lockyer et autres, et notre esprit se pose forcément la question de savoir comment cette grande perte de chaleur peut être soutenue sans occasionner une diminution no-

table de la température du Soleil, même pendant la durée d'une vie humaine.

Parmi les hypothèses ingénieuses destinées à rendre compte de la conservation de la chaleur du Soleil, il faut citer celle de la contraction ou de la réduction graduelle du volume du Soleil, suggérée par Helmholtz. Mais on peut arguer, contre cette théorie, du fait que la chaleur ainsi produite se dégagerait dans la masse du Soleil et devrait être amenée à sa surface par la conductibilité, aidée peut-être par un phénomène de transport; or nous ne connaissons aucune matière qui soit d'une conductibilité suffisante pour transmettre une quantité de chaleur comparable tant soit peu à celle qui se perd par la radiation.

On a aussi invoqué l'action chimique entre les parties constituantes du Soleil; mais, dans ce cas encore, nous rencontrons la difficulté que les produits de cette action se seraient accumulés à la surface du Soleil et y auraient formé un obstacle à la continuation des phénomènes chimiques.

Ces difficultés ont amené sir William Thomson à l'hypothèse que la cause de la permanence de la température du Soleil pourrait se trouver dans l'existence de météorites, qui ne tomberaient pas de très loin dans le Soleil, comme l'avaient supposé Waterton et Mayer, mais qui circuleraient avec une vitesse acquise à des distances planétaires du Soleil. Ce savant démontre que chaque kilogramme de ces météorites qui tomberait dans le Soleil y dégagerait une grande quantité de chaleur, sans troubler l'équilibre planètaire. Mais, en considérant plus à fond l'énorme quantité de matière planétaire qui serait nécessaire pour maintenir la température du Soleil, sir William Thomson ne tarda pas à abandonner son hypothèse en faveur de celle d'une simple transmission de chaleur, de l'intérieur du Soleil à sa surface, au moyen de courants de transport : cette dernière hypothèse est actuel-

lement admise par le professeur Stokes et d'autres physiciens éminents.

Cette théorie a certainement l'avantage d'attribuer, à l'intérieur de la masse solaire, la plus grande somme possible de chaleur, puisqu'elle suppose que cette masse consiste, en grande partie, en un fluide porté à une température telle que, s'il était dégagé en un point quelconque de la pression qui l'entoure, ce fluide éclaterait en gaz d'une température très inférieure, mais encore élevée. On suppose qu'une matière fluide de cette espèce, c'est-à-dire arrivée à l'état que le professeur Thomas Andrews, de Belfast, désigne sous le nom d'*état critique,* se trouve continuellement élevée à la surface du Soleil, au moyen de courants de transport ou de circulation, c'est-à-dire par les courants qui se forment naturellement, lorsqu'une substance fluide est refroidie à sa surface inférieure, et plonge après s'être refroidie, pour faire place à la matière qui monte à une température relativement élevée. C'est par des courants de ce genre que la température d'une salle est généralement plus élevée au plafond qu'au plancher, et que, si l'on plonge un thermomètre dans un réservoir d'eau chauffée, la température se trouve un peu plus élevée à la surface que vers le fond.

Ces courants de transport sont dus à une prépondérance des courants descendants sur les courants ascendants; mais, à cause de la faiblesse de cette différence et du mélange des courants ascendants et descendants, ils sont, en général, très lents. C'est à cause de cette lenteur qu'il est essentiel, dans tous les appareils de chauffage, d'avoir recours, soit à une agitation artificielle, soit à des compartiments de séparation entre les courants ascendants et descendants, si l'on veut rendre efficace la transmission de la chaleur par transport.

Dans l'hypothèse d'un Soleil fluide, une autre difficulté se présente, de ce fait que la masse liquide est

enveloppée d'une atmosphère gazeuse qui, bien qu'ayant une épaisseur de plusieurs milliers de kilomètres, ne peut représenter qu'un emmagasinement de chaleur relativement très faible. On peut, il est vrai, supposer des courants de transport très actifs, à la fois dans l'atmosphère gazeuse et dans l'océan fluide qu'elle recouvre; mais la surface de ce fluide doit nécessairement constituer une barrière entre les deux systèmes véhicules, et, d'autre part, l'action de transport de l'atmosphère gazeuse, c'est-à-dire celle des simples courants de bas en haut occasionnés par le refroidissement de la surface, ne saurait être assez puissante pour troubler suffisamment la surface liquide, parce que les courants descendants auraient, avant d'atteindre cette surface, largement le temps de se mêler aux courants ascendants qui les environnent, et auraient, par conséquent, atteint leur minimum d'intensité en arrivant à la surface liquide.

En ce qui concerne la masse liquide, elle atteindrait sa plus grande puissance calorifique au point critique, c'est-à-dire quand elle se trouverait dans un état tel que la moindre diminution de la pression qui l'entoure la ferait éclater en gaz; mais, si l'on considère que, par des phénomènes de conductibilité et de transport, la masse liquide a dû, dans la suite des temps, acquérir, jusqu'à une profondeur très considérable, une température sensiblement uniforme, on voit que le liquide intérieur, soumis à sa propre pression qui s'ajoute à celle de l'atmosphère gazeuse qui la surmonte, se trouvant dans la condition d'un fluide ordinaire, l'état critique ne doit se manifester essentiellement qu'à la surface.

Il se présente des conditions analogues à celles que nous venons de décrire dans une chaudière à haute pression, avec son eau chaude et son atmosphère de vapeur. Supposons que l'on retire le feu de cette chaudière et qu'on laisse sa surface exposée à un rayonnement actif

dans l'espace : quels sont les phénomènes que nous pourrions observer, à travers une glace épaisse insérée sur le côté de la chaudière près du niveau de cette eau, éclairée, par exemple, au moyen d'une lampe électrique? La perte de chaleur par le rayonnement de la chaudière donnerait naissance à des courants de transport et à une condensation partielle de l'atmosphère de vapeur; et si le mouvement de l'eau était rendu visible au moyen d'une matière colorante, nous observerions, dans la masse fluide, des courants de transport séparés et distincts de ceux qui se produisent dans la masse gazeuse. Mais ces courants de transport n'occasionneraient aucune perturbation visible à la surface du liquide, qui se présenterait au regard unie comme un miroir; c'est seulement dans le cas où la pression de la vapeur serait abaissée en un point de la surface qu'une partie de l'eau se vaporiserait instantanément et occasionnerait un soulèvement violent du liquide.

Les taches noires du Soleil semblent indiquer des commotions de ce genre, mais elles ne résultent évidemment pas de simples courants de transport, car, s'il en était ainsi, elles se répandraient indifféremment sur la surface entière du Soleil, tandis que les observations faites au moyen du télescope ont montré qu'elles se présentent presque exclusivement en bandes situées, de chaque côté du Soleil, entre l'équateur et les zones polaires. La présence de ces taches s'expliquerait d'une manière satisfaisante, si nous pouvions admettre l'existence de courants latéraux violents, s'écoulant des surfaces polaires vers l'équateur. Ces courants latéraux occasionneraient dans l'atmosphère solaire des cyclones, ou des tourbillons de mélange, avec une atmosphère inférieure et plus dense, composée probablement de vapeurs métalliques; cette action de tourbillon, agissant de haut en bas, diminuerait la pression sur l'océan fluide, et donnerait lieu vers l'extérieur à des explosions gigantesques, projetant l'atmo-

sphère du Soleil bien au delà de la photosphère, avec une vitesse qui se mesure, d'après Lockyer, par des milliers de kilomètres à la seconde. On verra, d'après ce qui suit, comment, selon mes vues, ces tourbillons devraient nécessairement se manifester dans les régions intermédiaires du Soleil.

Mais en supposant que, malgré les difficultés qui viennent d'être signalées, les courants de transport suffisent à effectuer un déplacement de la chaleur interne du Soleil à sa surface avec assez de rapidité pour compenser l'énorme perte de chaleur effectuée par son rayonnement, nous n'aurions acquis que la pauvre satisfaction de savoir que la provision d'énergie du Soleil peut durer plus longtemps qu'on n'aurait pu s'y attendre; on obtiendrait, au contraire, une solution complète du problème, au moyen d'une théorie suivant laquelle on expliquerait comment l'énergie rayonnante, que l'on suppose actuellement dissipée dans l'espace et irrévocablement perdue pour notre système solaire, pourrait être arrêtée et ramenée sous une autre forme au Soleil lui-même, pour y continuer le travail de la radiation.

Il y a quelque six ans, il me vint à l'esprit qu'une telle solution du problème solaire pourrait bien ne pas être impossible; bien que je ne puisse me réclamer d'une connaissance particulière des complications de la physique du Soleil, j'ai néanmoins suivi ses progrès, et je me suis en outre engagé dans quelques expériences de Physique ayant trait à cette question. Ces études et ces expériences ont affermi ma confiance et m'ont amené à exposer mes idées, non sans quelque hésitation, à la pierre de touche de la critique scientifique.

Pour les besoins de ma théorie, il faut supposer l'espace stellaire rempli d'une matière gazeuse très raréfiée, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, libres et combinés, et quelques corpuscules so-

lides sous forme de poussières; dans cette hypothèse, chaque corps planétaire attirerait autour de lui une atmosphère dont la densité dépendrait de sa puissance d'attraction relative, et il ne serait pas déraisonnable d'admettre que les gaz les plus lourds et les moins diffusibles formeraient la base de ces atmosphères locales; en fait, ces atmosphères seraient composées principalement d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique, tandis que l'hydrogène et ses composés prédomineraient dans l'espace.

En faveur de mes idées, je ferai remarquer qu'en admettant la théorie moléculaire des gaz telle que l'ont établie Clausius, Clerk Maxwell et Thomson, il serait difficile d'assigner une limite à une atmosphère gazeuse dans l'espace, et que plusieurs savants, parmi lesquels je citerai Grove, Humboldt, Zöllner et Mathieu Williams, n'ont pas hésité à affirmer l'existence d'un espace rempli de matière : Newton lui-même, comme nous l'apprend le Dr Sterry Hunt dans un Mémoire intéressant que je viens seulement de recevoir, a exprimé des idées favorables à cette hypothèse.

L'histoire du Mémoire de Newton est remarquable et des plus intéressantes : lu, les 9 et 16 décembre 1675, devant la Société Royale, ce Mémoire resta inédit jusqu'en 1757, époque à laquelle il fut imprimé par Birch, secrétaire de la Société, dans le 3e Volume de son *Histoire de la Société Royale,* mais sans attirer l'attention. Ce Mémoire fut publié de nouveau, en 1846, dans le *Philosophical Magazine,* à l'instigation d'Harcourt; mais, cette fois encore, il n'excita pas l'intérêt, et maintenant, il y a quelques mois à peine, c'est un savant de l'autre côté de l'Atlantique qui ramène au pays de Newton son ouvrage oublié ou presque dédaigné depuis deux cents ans.

Voici comment s'exprime le Dr Sterry Hunt :

Newton, dans son hypothèse, imagine « un milieu éthéré d'une » constitution très analogue à celle de l'air, mais beaucoup plus

» raréfié, plus subtil et plus élastique... Mais il ne faut pas sup» poser, dit-il, que ce milieu soit formé d'une matière uniforme; » il est, au contraire, composé en partie du corps phlegmatique » fondamental de l'éther, en partie d'autres esprits éthérés, » comme l'air est composé du corps phlegmatique de l'air mé» langé à des vapeurs et à des exhalaisons diverses. » Newton suggère en outre, dans son hypothèse, que cet esprit complexe ou éther, qui, par son élasticité, s'étend dans l'espace tout entier, est animé de variations et de mouvements incessants, « car la nature » est un travailleur cyclique (*circulatory*) perpétuel, engen» drant : des fluides des solides et des solides des fluides, des » corps fixes des volatils et des volatils des fixes, des substances » subtiles des grossières, et des grossières des subtiles, des sub» stances destinées à monter pour former les liquides (*juices*), » au-dessus de la Terre, les rivières et l'atmosphère, et, comme » conséquence, d'autres qui descendent pour reformer les pre» mières. Et il se peut que, comme la Terre, le Soleil s'imbibe » copieusement de cet esprit pour conserver son éclat et empê» cher les planètes de s'écarter plus loin de lui; et ces planètes » donnent à penser que cet esprit amène ou porte en lui, à la » fois, le combustible du Soleil et le principe matériel de la vie, » et que le vaste espace éthéré, qui s'étend entre les étoiles et » nous, a pour objet d'offrir un dépôt suffisant à cet aliment du » Soleil et des planètes.... Ainsi se peut-il que toute chose » soit engendrée de l'éther. »

Si, à l'époque de Newton, la Chimie avait été comprise comme de nos jours, et s'il avait été armé de cette merveille des instruments scientifiques modernes, le spectroscope, descendant direct de sa propre analyse du spectre, il ne semble pas douteux que l'auteur des lois de la gravitation n'eût développé ses pensées sur le combustible du Soleil au point de leur donner la forme d'une découverte scientifique plutôt que d'une pure spéculation.

Voici, néanmoins, une preuve que l'espace interstellaire est rempli de matière raréfiée, ne reposant pas seulement sur le fondement incertain d'une hypothèse. Nous recevons, de temps en temps, sur notre Terre, des visiteurs célestes appelés *météorites :* on sait qu'ils voyagent

en grandes masses confuses autour du Soleil, dans des orbites qui coupent en certains points celui de la Terre. Lorsque, dans leurs trajectoires, ces météorites traversent la partie la plus dense de notre atmosphère, elles deviennent incandescentes, et sont alors ce que l'on désigne sous le nom populaire d'*étoiles tombantes*. Dans certains cas, elles méritent vraiment ce nom, parce qu'elles tombent réllement sur la Terre, où elles ont été livrées encore chaudes à l'étude des savants. Le Dr Flight vient de présenter, tout récemment, à la Société Royale, l'analyse du gaz occlus dans une de ces météorites; sa composition est la suivante :

Acide carbonique (CO^2).............	0,12
Oxyde de carbone (CO).............	31,88
Hydrogène (H)....................	45,79
Gaz des marais (CH^4)...............	4,55
Azote (Az).........................	17,66
	100,00

L'absence de vapeur d'eau dans ce gaz paraît surprenante, car il s'y trouve beaucoup d'hydrogène et d'oxygène en combinaison avec le carbone; mais, peut-être, la vapeur d'eau a-t-elle échappé à l'analyse, ou a-t-elle été expulsée plus que les autres gaz par la chaleur externe, lors du passage de la météorite à travers notre atmosphère. On est d'accord pour admettre que les gaz que l'on trouve occlus dans les météorites ne peuvent y pénétrer pendant la période très courte de leur passage dans l'atmosphère; s'il existait un doute à ce sujet, il ne saurait persister en présence de ce fait, que le gaz occlus est principalement de l'hydrogène, qui ne se rencontre pas en quantité appréciable dans notre atmosphère.

L'analyse spectrale fournit encore d'autres preuves que l'espace stellaire est rempli d'une matière gazeuse, et il résulte, des recherches du Dr Huggins et d'autres, que

le noyau des comètes renferme une grande quantité du gaz occlus dans les météorites, composé de carbone, d'hydrogène, d'azote et probablement d'oxygène; ces noyaux, d'après les hypothèses de Dewar et de Liveing, renferment aussi des composés azotés, tels que le cyanogène.

On oppose, à l'hypothèse d'un espace interplanétaire rempli de gaz, cette considération, que la présence de la matière ordinaire occasionnerait un ralentissement sensible des mouvements planétaires, dont on aurait déjà dû s'apercevoir; mais, si l'on suppose que la matière remplissant l'espace est un fluide presque parfait, non limité par des surfaces inflexibles, on peut démontrer, par des considérations purement mécaniques, que le ralentissement par le frottement d'un milieu aussi atténué serait, en réalité, très faible, même aux vitesses planétaires.

On peut encore objecter que, si les idées que j'expose relativement à la distribution des gaz étaient justes, le Soleil devrait attirer à lui la masse des gaz les moins diffusibles, et par conséquent les plus lourds, tels que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'oxygène et l'azote, tandis que l'analyse spectrale a, au contraire, démontré la prédominance considérable de l'hydrogène autour du Soleil.

Pour expliquer cette anomalie apparente, on peut, tout d'abord, démontrer que la température du Soleil est tellement élevée que les gaz composés, tels que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, ne sauraient y subsister, parce que leur point de dissociation est bien inférieur à la température solaire. En fait, M. Lockyer doute qu'aucun métalloïde puisse exister à cette température, bien que le Dr Draper ait affirmé la présence de l'oxygène dans la photosphère du Soleil. Il doit pourtant y avoir, au delà de cette limite thermique, des régions où l'existence de ces gaz ne saurait être compromise par la chaleur; c'est là que s'accumuleraient sans doute les gaz relative-

ment lourds qui constituent notre atmosphère, s'il ne s'y manifestait pas une certaine action d'équilibre.

Je vais développer maintenant une considération d'une importance capitale dans mon argumentation, et sur la justesse de laquelle s'appuiera la preuve des conclusions qui vont suivre.

Le Soleil accomplit une révolution autour de son axe en vingt-cinq jours, et, son diamètre étant de 1420000^{km}, il en résulte que la vitesse tangentielle à sa circonférence atteint 200^{km} par seconde, ou la valeur à laquelle s'élèverait la vitesse tangentielle à la surface de la Terre, si elle accomplissait sa révolution en cinq heures au lieu de vingt-quatre. Cette grande vitesse de rotation du Soleil doit occasionner un soulèvement équatorial de son atmosphère, auquel Mairan attribuait, en 1730, l'apparition de la lumière zodiacale. Laplace rejeta cette explication, en se fondant sur ce que la lumière zodiacale s'étend autour du Soleil bien au delà de la Terre, tandis que le soulèvement équatorial de l'atmosphère solaire, dû à la rotation de cet astre, ne saurait dépasser les $\frac{9}{10}$ de la distance de Mercure au Soleil; mais il faut se rappeler que Laplace basait ses calculs sur l'hypothèse généralement admise d'un espace stellaire vide (occupé seulement par un éther imaginaire) et l'on peut démontrer que le résultat de la rotation du Soleil serait très différent dans l'hypothèse d'un milieu matériel indéfiniment étendu. Dans ce cas, les pressions de ce milieu s'équilibreraient tout autour du Soleil, qui agirait mécaniquement, sur la matière flottante qui l'environnerait, à la façon d'un ventilateur attirant cette matière vers ses surfaces polaires et la projetant de ses surfaces équatoriales, comme un courant continu en forme de disque.

Par cette action de ventilateur, l'hydrogène, les hydrocarbures et l'oxygène seraient aspirés en quantités énormes vers les surfaces polaires du Soleil; en s'ap-

prochant graduellement du Soleil, ces gaz passeraient, de leur état d'atténuation extrême et de froid intense, à un état de compression accompagné d'un accroissement de température, jusqu'à ce que, parvenus aux environs de la photosphère, ils éclatassent en flammes, avec un immense dégagement de chaleur et une élévation de température en rapport avec leur point de dissociation à la densité solaire. Le résultat de cette combustion serait la formation de vapeur d'eau et d'acide carbonique, qui, cédant à l'influence de la force centrifuge, s'écouleraient vers l'équateur du Soleil pour en être projetés dans l'espace.

L'importance de cette action centrifuge, pour l'établissement de ma théorie, est telle que je ne considère pas comme déplacé d'examiner un instant ce problème au point de vue mathématique. Considérons l'état de deux masses gazeuses égales situées à égale distance du centre du Soleil, l'une dans la direction de l'équateur et l'autre dans l'axe des pôles; ces deux masses subiront également l'attraction solaire et s'équilibreront, en ce qui concerne l'action de la gravitation; mais la première masse sera soumise à une autre force, celle de l'action centrifuge, qui, si petite qu'elle soit en comparaison de l'énorme attraction du Soleil, détruira néanmoins l'équilibre et déterminera, dans la masse gazeuse située sur l'axe des pôles, un mouvement vers le Soleil, et, dans la masse équatoriale, un mouvement vers l'espace. Cette même action se fera sentir de nouveau sur les gaz qui viendront prendre la place de ces masses, et il en résultera un courant continu, dont la vitesse dépendra de celle de la rotation du Soleil. A cause de la grandeur de ses proportions, le courant équatorial ainsi engendré s'écoulera dans l'espace jusqu'à une distance pratiquement illimitée.

La question qu'il reste maintenant à résoudre est la sui-

vante : que deviennent les produits de la combustion ainsi restitués à l'espace ? Ils devraient, apparemment, changer la condition du milieu stellaire, en la rendant de plus en plus neutre ; mais je pense, au contraire, qu'il est possible, je dirais plus, qu'il est probable, que la radiation solaire ramène ces composés à leurs éléments primitifs, par une action de dissociation, accomplie aux dépens de cette énergie solaire que nous considérons aujourd'hui comme invariablement perdue, ou, suivant l'expression consacrée, comme dissipée dans l'espace.

D'après les lois de la dissociation, telles qu'elles ont été développées par Bunsen et Sainte-Claire Deville, le point de dissociation des corps composés dépend, à la fois, de la température et de la pression. D'après Sainte-Claire Deville, la tension de dissociation de la vapeur d'eau, à la pression atmosphérique et à la température de 2800°, est de 0,5, c'est-à-dire que, dans ces conditions, la moitié de la vapeur resterait sans se décomposer et l'autre moitié se dissocierait en un mélange mécanique d'hydrogène et d'oxygène ; mais, d'autre part, la température de dissociation s'élève ou s'abaisse avec la pression, comme la température de saturation de la vapeur d'eau.

On peut, par conséquent, concevoir que la photosphère du Soleil soit portée, par la combustion, à une température supérieure à 2800°, bien que la dissociation puisse s'opérer dans l'espace à une température moins élevée. Cette température de 2800° suffit parfaitement à rendre compte de l'importance et du caractère de la radiation solaire, pourvu que l'on veuille bien ne pas oublier que l'atmosphère lumineuse peut avoir plus de 1500^{km} d'épaisseur, et que la flamme de l'hydrogène et des hydrocarbures des régions supérieures de cette zone est transparente pour l'énergie rayonnante produite dans les couches inférieures, de sorte que la puissance totale de la radiation provient plutôt de la grande masse de matière

en combustion que de l'intensité de la température à la surface du Soleil.

Les recherches de Sainte-Claire Deville ne se sont rapportées qu'à des chaleurs mesurées au moyen de pyromètres; elles ne se sont pas étendues aux effets de la chaleur rayonnante. Le Dr Tyndall a démontré, dans ses importantes recherches, que la vapeur d'eau et les autres gaz composés interceptent la chaleur rayonnante à un degré des plus remarquables; et il existe encore d'autres preuves que l'énergie rayonnée par une source très active possède une puissance de dissociation hors de toute comparaison avec la température à laquelle le composé dissocié se trouve élevé sous son influence. C'est ainsi que l'acide carbonique et l'eau sont dissociés, dans les cellules des feuilles, sous l'influence des rayons directs du Soleil, à la température ordinaire de l'été, et les expériences auxquelles je me suis livré depuis près de trois ans (1) tendent à prouver que cette dissociation peut aussi se produire sous l'influence du rayonnement d'un arc électrique, bien que l'on puisse à peine en percevoir la valeur.

Les points de dissociation de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique peuvent d'ailleurs être déterminés expérimentalement : cette détermination avait attiré, il y a quelques années, mon attention, mais j'ai hésité à publier les résultats qualitatifs que j'ai obtenus, dans l'espoir de pouvoir arriver à des données quantitatives.

Mes expériences consistaient dans l'emploi de tubes en verre munis d'électrodes en platine et remplis de vapeur d'eau ou d'acide carbonique; les tubes renfermaient de la soude caustique, pour pouvoir régler, en les chauffant, la pression de la vapeur. En plongeant une des extrémités

(1) Voir *Proceedings of the Royal Society*, vol. XXX, mars 1880, et le Mémoire lu le 1er septembre 1881 devant la section A de l'Association Britannique, inséré dans le *Report*.

du tube rempli de vapeur d'eau dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium, on abaissait sa température à —32°, qui correspond, d'après Regnault, à une tension de vapeur de $\frac{1}{1800}$ d'atmosphère. Le tube étant ainsi refroidi, on ne pouvait y déterminer aucune décharge lente d'électricité en réunissant les deux électrodes aux pôles d'une petite bobine d'induction. J'exposais alors l'extrémité du tube qui sortait du mélange réfrigérant au rayonnement solaire, dans un beau jour d'été, après avoir eu soin de placer derrière ce tube une surface de papier blanc; en faisant passer un courant d'induction dans ces tubes après quelques heures d'exposition, j'obtenais une décharge, apparemment celle du vide hydrogéné. Cette expérience, plusieurs fois répétée, m'a démontré, d'une façon que je considère comme certaine, que la vapeur d'eau avait été dissociée par l'exposition au rayonnement solaire. Les tubes à acide carbonique m'ont donné pourtant des résultats moins certains. Non content de ces résultats qualitatifs, je pris les mesures nécessaires pour recueillir les gaz ainsi produits au moyen d'une pompe de Sprengel, mais il me fut impossible de trouver le temps de poursuivre ces recherches; j'espère les reprendre bientôt, car je pense que ces travaux pourront, indépendamment de la question que je traite en ce moment, étendre utilement notre connaissance des lois de la dissociation.

On peut faire remarquer ici que, d'après le professeur Stokes, les rayons ultraviolets sont en grande partie absorbés en passant dans un verre transparent, et qu'il en résulte qu'une faible partie seulement des rayons chimiques traversait le verre des tubes soumis à mes expériences pour opérer le travail de dissociation. Cette circonstance défavorable ne sert qu'à donner plus de valeur aux faits observés, en même temps qu'elle semble apporter une preuve nouvelle de ce fait, énoncé pour la pre-

mière fois par Draper et corroboré par mes expériences sur les plantes, que la puissance de dissociation de la lumière n'est pas limitée aux rayons ultraviolets, mais dépend surtout, dans son action sur les végétaux, des rayons jaunes et rouges.

Admettons, pour notre thèse actuelle, que la dissociation de la vapeur d'eau s'est réellement accomplie dans les expériences décrites plus haut, et supposons, en outre, l'espace stellaire rempli de vapeurs aqueuses et autres, à une pression ne dépassant pas la $\frac{1}{2000}$ partie de celle de notre atmosphère; il semble raisonnable de supposer, dans ce cas, que ces vapeurs se dissocieraient sous l'action des rayons du Soleil, dont l'énergie serait ainsi utilisée. La présence de l'azote à côté de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique ne servirait qu'à faciliter leur décomposition, à cause de la formation simultanée de composés hydrocarburés et azotés, par la combinaison de l'hydrogène à l'état naissant et de l'azote avec le carbone, semblablement à ce qui se passe dans la végétation.

Il n'est pas nécessaire d'ailleurs de supposer que toute l'énergie rayonnée par le Soleil dans l'espace soit interceptée par le travail de dissociation, car il suffirait de restituer ainsi au Soleil une partie de sa chaleur pour suppléer à son rayonnement, le reste de son énergie étant absolument perdu. A cette perte d'énergie, il faudrait ajouter l'énergie dépensée à maintenir le courant de circulation, dépense qui ne doit guère être relativement plus considérable que celle qu'exige, sur la Terre, la production des marées, et que l'on peut supposer compensée, en ce qui concerne le ralentissement de la rotation du Soleil, par la contraction graduelle de cet astre.

Grâce à l'action de ventilateur qui résulte de la rotation du Soleil, les vapeurs dissociées aujourd'hui dans l'espace seront ramenées demain vers les surfaces polaires du Soleil; puis, échauffées par leur accroissement de den-

sité, elles éclateront en flammes, dès que leur densité et leur température auront atteint l'élévation nécessaire pour provoquer la combustion ; mais chacun de ces cycles peut demander des années pour s'accomplir tout entier. La vapeur d'eau qui en résulte, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, seraient attirés vers les régions équatoriales, puis projetés de nouveau dans l'espace par la force centrifuge.

L'espace serait, d'après ces hypothèses, rempli de matières gazeuses en voie de décomposition par l'énergie rayonnante du Soleil, et l'existence de ces gaz fournirait une explication du spectre d'absorption du Soleil, dans lequel les raies de certaines substances peuvent se trouver entièrement neutralisées et perdues pour l'observation. En ce qui concerne les lourdes vapeurs métalliques dont le spectroscope a révélé la présence dans le Soleil, on suppose qu'elles forment une atmosphère solaire inférieure et plus dense, qui ne participe pas à l'entraînement de ventilateur, dont l'action n'affecte que l'atmosphère extérieure plus légère, composée principalement d'hydrogène.

Cette lourde atmosphère ne saurait participer à l'action de ventilateur qui agit sur la photosphère, plus légère, parce que cela ne pourrait se faire qu'en supposant que la densité du courant centripète fût, à des distances égales du centre du Soleil, la même, ou à peu près, que celle du courant centrifuge. Il est vrai que les produits de la combustion de l'hydrogène et les hydrocarbures sont plus denses que leurs constituants, mais cette différence peut être compensée par l'élévation de leur température au départ du Soleil, tandis que rien n'équilibrerait les vapeurs métalliques qui, dès lors, n'obéiraient qu'aux lois de la gravitation les ramenant au Soleil. Il doit d'autre part se produire, à la surface de contact des deux atmosphères du Soleil, une intermixture, origine des tourbillons et des phénomènes d'explosions que nous avons constatés précédemment dans les zones situées entre les pôles et l'équa-

teur du Soleil, où ils ont été, pour la première fois, observés et discutés par sir John Herschel; on peut appeler ces zones la *région des tempêtes* du Soleil. Quelques vapeurs lourdes, mêlées à ces tourbillons, puis entraînées mécaniquement par les gaz plus légers, peuvent donner naissance à cette poussière cosmique dont on observe parfois la chute en petites quantités sur notre Terre et que l'on assimilait jusqu'ici à des débris de météorites pulvérisées. La présence d'une atmosphère neutre intermédiaire, observée par sir John Herschel et appelée par lui la *pénombre,* paraît empêcher toute intermixture excessive entre l'atmosphère calorifique du Soleil et les vapeurs métalliques inférieures.

Comme l'ensemble du système solaire se meut dans l'espace avec une vitesse que l'on estime à 240000000 de kilomètres par an, ou au quart environ de la vitesse de la Terre dans son orbite, il se peut que la condition du combustible gazeux qui alimente le Soleil varie suivant l'état de décomposition d'autres corps célestes étrangers à notre système, et qu'il se produise ainsi, entre notre Soleil et ces corps, une action réflexe incessante. Ne pourrait-on pas attribuer à ces différences dans la qualité du combustible solaire les variations observées dans la chaleur du Soleil? Ne pourrait-on pas attribuer à des variations de ce genre dans l'état thermique de la photosphère les convulsions extraordinaires qui nous sont révélées par les taches du Soleil?

Les hypothèses que je viens d'invoquer ne sauraient être acceptées qu'à la condition de fournir une explication des phénomènes encore quelque peu mystérieux de la lumière zodiacale et des comètes.

En ce qui concerne la lumière zodiacale, nous pouvons revenir aux idées de Mairan, en répondant à l'objection de Laplace par l'hypothèse d'un écoulement continu de l'équateur du Soleil; la luminosité de ce

courant serait due à des particules de poussière réfléchissant la lumière du Soleil, ou à un phénomène de phosphorescence. Mais il existe une autre cause de la luminosité de ces particules, bien digne d'une considération attentive : chacune de ces particules serait électrisée par le frottement des gaz pendant son accélération, et sa tension électrique serait considérablement augmentée par son éloignement forcé du Soleil, de la même manière que le D[r] Werner Siemens a constaté une tension électrique considérable dans la fine poussière du désert, au sommet de la pyramide de Chéops. Ne pourrait-on pas attribuer la lumière zodiacale à une lente décharge de l'électricité de ces poussières vers le Soleil ([1])? L'existence de cette décharge électrique ne pourrait-elle pas expliquer la grande différence de potentiel entre le Soleil et la Terre que l'on peut supposer baignée par le courant rayonnant du Soleil? L'existence de ce courant radial ne nous fournirait-elle pas une explication de ce fait, que l'hydrogène, si abondamment répandu dans l'espace, est presque absent de notre atmosphère, où il est remplacé par l'acide carbonique et la vapeur d'eau, qui nous seraient ainsi envoyés directement par le Soleil? La rotation de la Terre donne naissance, mais en de bien moindres proportions, à une action analogue, lorsqu'elle produit une décharge d'électricité du courant qui sort des régions équatoriales vers les pôles, où l'atmosphère offre le moins de résistance au courant de retour. On expliquerait facilement de cette manière le phénomène des aurores boréales.

Ce dégagement perpétuel des matériaux du Soleil ne saurait manquer d'exercer une influence considérable sur les conditions géologiques de notre Terre. Les géologues reconnaissent depuis longtemps la difficulté d'expliquer la provenance de l'énorme quantité d'acide carbo-

---

([1]) *Gesammelte Abhandlungen und Vorträge*, von D[r] VERNER SIEMENS; Berlin, J. Springer, 1881.

nique qui a dû se présenter, à une certaine époque, dans notre atmosphère, pour former, avec la chaux, ces gigantesques lits de dolomite et de craie qui composent en grande partie la croûte terrestre. On a calculé que, si cette quantité d'acide carbonique s'était trouvée présente en même temps dans notre atmosphère, elle y aurait occasionné une pression élastique cinquante fois plus grande que la pression atmosphérique actuelle; et l'on doublerait probablement cette pression, si l'on y ajoutait l'acide carbonique qui a dû être absorbé par la végétation pour former nos houillères. Or la vie animale, dont nous trouvons des traces abondantes dans nos couches carbonifères, n'aurait pas pu se manifester dans de pareilles conditions; de sorte que nous sommes presque forcés de conclure que cet acide carbonique provenait d'une source extérieure à la Terre.

Il me semble que la théorie que j'invoque fournirait une solution admissible de ce problème géologique. Notre Terre, située dans le courant des produits de la combustion du Soleil, ou comme dans la cheminée du Soleil, recevrait chaque jour sa quote-part d'acide carbonique dont notre atmosphère locale s'assimilerait la quantité nécessaire pour y maintenir une tension de la vapeur acide carbonique capable d'équilibrer celle du courant solaire; nous recevrions ainsi chaque jour, aussi régulièrement que le pain frais de nos boulangers, notre part de ce constituant important de notre atmosphère qui, d'après une communication de M. Reiset, présentée à l'Académie des Sciences de Paris par M. Dumas, le 6 mars dernier, s'y maintiendrait à la dose constante de $\frac{3}{10000}$ en volume. La densité de la vapeur d'eau se maintiendrait constante dans notre atmosphère par un phénomène analogue, et son flux ou son reflux de notre atmosphère serait déterminé par la température de la surface de la Terre.

Il importe aussi de montrer comment le phénomène des comètes peut s'harmoniser avec mes hypothèses, et j'espère que ces visiteuses d'occasion fourniront, en faveur de mes idées, des preuves positives.

Les astronomes physiciens nous apprennent que le noyau d'une comète consiste en une agrégation de pierres semblables à des météorites. Admettons cette hypothèse, et supposons que ces pierres aient absorbé, dans les espaces stellaires, un volume de gaz équivalent à six fois le leur à la pression atmosphérique; quel sera l'effet d'un amas de pierres aussi divisées s'avançant vers le Soleil avec une vitesse qui peut atteindre, au périhélie, la rapidité prodigieuse de 590^{km} par seconde (comète de 1845), trente-trois fois plus grande que la vitesse de la Terre autour du Soleil? Il paraît évident que l'entrée de cette masse dans une atmosphère comparativement dense doive être accompagnée d'une élévation de température, par la résistance du frottement et la condensation due à l'attraction. Arrivée à un certain degré, la température doit occasionner l'ignition de ces pierres et la chaleur ainsi produite en chasser les gaz occlus, qui, à une pression trois mille fois plus faible que celle de notre atmosphère, occuperaient alors un volume 6×3000 ou 18000 fois plus grand que celui du noyau. Ces gaz sortiraient dans toutes les directions, mais ils ne deviendraient visibles que dans la trajectoire suivant laquelle ils rencontreraient l'atmosphère intraplanétaire, en y formant une zone de combustion intense, telle que le Dr Huggins vient de l'observer autour d'une des faces du noyau, évidemment autour de sa face en avant sur la trajectoire. Le noyau émettrait alors une lumière originelle, tandis que la queue pourrait ne consister qu'en une poussière stellaire, rendue lumineuse par la réflexion des lumières du Soleil et de la comète, ainsi que l'ont déjà prédit Tait, Tyndall et d'autres physiciens, en partant d'hypothèses différentes.

Bien que je ne puisse prétendre à une connaissance intime des phénomènes compliqués de la physique solaire, j'ai acquis depuis longtemps la conviction, dérivée principalement de ma familiarité avec quelques effets terrestres de la chaleur, que la prodigieuse dissipation de la chaleur solaire n'est pas nécessaire pour justifier les principes admis sur la conservation de l'énergie, mais qu'il se peut que la chaleur solaire soit arrêtée, puis restituée indéfiniment au Soleil, par une action analogue à celle des récupérateurs de chaleur, dans les machines à air chaud et dans les fours à gaz à régénérateurs. Les conditions fondamentales nécessaires à l'accomplissement de ce phénomène sont les suivantes :

1° Qu'il y ait de la vapeur d'eau et des composés du carbone, dans l'espace stellaire ou interplanétaire;

2° Que ces composés gazeux puissent être dissociés par l'énergie rayonnante du Soleil, lorsqu'ils se trouvent dans un état d'atténuation extrême;

3° Que les vapeurs ainsi dissociées soient attirées vers le Soleil par sa rotation, puis enflammées dans la photosphère et restituées à l'espace, à l'état de produits de combustion.

Trois semaines se sont écoulées depuis que je me suis hasardé à soumettre ces propositions à la Société Royale et à la critique des savants, et il serait sans doute intéressant pour vos lecteurs de savoir quelles ont été la nature de cette critique et la valeur des argumentations présentées pour ou contre ma théorie.

Des critiques ont été formulées par des mathématiciens et par des physiciens, mais elles ont porté, ce qui paraît assez singulier, sur le point de vue chimique de mon argumentation et non pas sur son côté mathématique; les chimistes, au contraire, ont exprimé des doutes au point de vue mathématique, tout en acceptant mes raisonnements en matière de chimie.

On a émis des doutes sur la suffisance des preuves que j'ai avancées de la dissociation des vapeurs d'eau et d'acide carbonique très raréfiées par l'énergie rayonnante du Soleil, et, en admettant la réalité de cette dissociation, sur la question de savoir si la quantité de chaleur ainsi restituée au Soleil pouvait suffire à la conservation de son rayonnement. J'ai admis, dans mon Mémoire, que mes propres expériences sur la dissociation des vapeurs dans les tubes raréfiés conduisent plutôt à des indications qu'à des démonstrations absolues, mais la valeur des indications favorables à mes idées a été depuis considérablement augmentée par des démonstrations chimiques de sources diverses; je n'en veux mentionner qu'une seule.

Le professeur Piazzi Smyth, astronome royal d'Écosse, d'accord avec le professeur Herschel, de Newcastle, a récemment présenté, à la Société Royale d'Édimbourg, une série de Mémoires très importants : *Sur les spectres des gaz dans les tubes à vide* (¹), dont il a bien voulu me communiquer un exemplaire. Il résulte de ces Mémoires que les tubes à vapeur très raréfiée deviennent, après un long repos, pratiquement semblables aux tubes à hydrogène raréfié. Dans un autre Mémoire, présenté tout dernièrement à la Société Royale, le professeur Piazzi Smyth fournit une autre preuve importante de la présence de l'oxygène dans l'atmosphère extérieure du Soleil; il explique, en même temps, pourquoi cet important élément a échappé jusqu'ici à l'analyse du spectroscope. D'autres démonstrations de la présence de l'oxygène dans l'atmosphère solaire ont été données par le professeur Stoney, astronome royal d'Irlande, et par M. R. Meldola, dans un Mémoire publié, en juin 1878, dans le *Philosophical Magazine* (²).

(¹) *On gazeous spectra in vacuum tubes;* Edinburgh, Heill and Co.

(²) *On the constitution of the lines forming the low temperature spectrum of oxygene.*

En ce qui concerne l'efficacité du courant centripète de vapeurs dissociées à conserver l'énergie solaire, le simple calcul suivant suffit à en démontrer la possibilité. Supposons que le courant qui s'écoule vers les pôles du Soleil s'enflamme dès qu'il atteint la densité de notre atmosphère, que sa vitesse soit alors de 30^m par seconde, celle des grands vents terrestres, et qu'il n'entre, dans sa composition, que $\frac{1}{20}$ d'hydrogène et de gaz des marais en proportions égales, les $\frac{19}{20}$ étant formés d'oxygène, d'azote et de composés neutres. On sait que chaque kilogramme d'hydrogène dégage en brûlant environ 34000^{cal}, et chaque kilogramme de gaz des marais 13000^{cal}, de sorte que le kilogramme du mélange de ces gaz en proportions égales dégagerait, par sa combustion parfaite, environ 23500^{cal}; si l'on considère que, d'après notre hypothèse, les matières combustibles ne constituent que la vingtième partie de la masse du courant gazeux centripète, on voit que chaque kilogramme de ce courant ne céderait au Soleil que 1175^{cal}. Sur chaque mètre carré de la surface du Soleil, il se brûlerait ainsi, par seconde, 30^{mc} de cette matière, pesant environ 40^{kg} et lui cédant, par conséquent, $40 \times 60 \times 60 \times 1175 = 179200000^{cal}$ par mètre carré et par heure. En supposant que le tiers seulement de la surface du Soleil puisse recevoir ainsi de la chaleur, cela équivaudrait à une restitution de chaleur au taux de 60000000 de calories environ par mètre carré de la surface totale du Soleil et par heure; or, d'après les mesures d'Herschel et de Pouillet, l'intensité de la radiation n'est que de 49000000 de calories par mètre carré; on voit qu'il n'est pas difficile de rendre compte ainsi de la conservation de l'énergie solaire.

Je tiens, d'autre part, à me défendre de l'opinion que semblent avoir émise certains critiques : que mon hypothèse équivaudrait à l'affirmation d'une sorte de mouvement perpétuel et serait par conséquent absurde. Il est bien entendu que le Soleil ne peut récupérer la chaleur rayonnée

par lui, et qui a été dépensée à l'accomplissement d'un travail; par exemple, la chaleur solaire dépensée, sur notre Terre, au développement de la végétation, doit rester absolument perdue pour le Soleil.

Le Mémoire que j'ai présenté à la Société Royale était accompagné d'un diagramme démonstratif de la couronne, représentant une accumulation de matières ignées sur la surface du Soleil, entourées de régions tourmentées, percées de tourbillons et d'explosions de vapeurs, et s'étendant suivant deux courants projetés de l'équateur dans l'espace, à une distance de plusieurs milliers de kilomètres. Je n'avais alors, pour justifier ce diagramme, que quelques indications données dans l'intéressant Ouvrage de M. R.-A. Proctor sur le Soleil. J'ai donc appris avec une grande satisfaction, par un témoin oculaire des plus autorisés, que mon diagramme imaginaire ressemblait beaucoup à la couronne observée en Amérique, à l'occasion de l'éclipse totale du Soleil, le 11 janvier 1880.

J'en ai dit assez, je pense, pour démontrer que la théorie que je me suis hasardé à présenter est, tout au moins, le résultat de longues réflexions; je puis ajouter que, depuis sa première publication, je n'ai pas trouvé de motifs qui puissent me faire rejeter aucune des mailles de la chaîne de mon raisonnement; je n'ai fait ici que chercher à renforcer cette chaîne par des faits et des explications nouvelles.

Si mes arguments arrivent à convaincre les personnes les plus aptes à les juger, ils serviront à justifier la pensée du poëte Addison :

The unwearied Sun from day to day
Does the Creator's power display;
And publishes to every land
The work of an Almighty Hand [1].

[1] Chaque jour, le retour du Soleil démontre le pouvoir du Créateur et fait briller dans chaque pays l'œuvre d'une main toute-puissante.

SYNTHÈSE D'ACIDES, D'ACÉTONES, D'ALDÉHYDES ET DE GLYCOLS DANS LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. E. BURCKER.

INTRODUCTION.

Dans la série aromatique, de même que dans la série grasse, les méthodes de synthèse mises en usage depuis plus de cinquante ans ont permis de réaliser la formation d'un très grand nombre d'acides à fonction simple et à fonction complexe; mais aucune de ces méthodes, surtout quand il s'agit des acides de cette dernière fonction, n'offre un caractère suffisant de généralité.

En 1877, MM. Friedel et Crafts (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LXXXIV, p. 1392 et 1450) ont fait connaître une nouvelle méthode de synthèse qui, appliquée tout d'abord à la production de carbures d'hydrogène, a été successivement étendue par ces deux savants à celle des acétones, des nitriles et des acides dans la série grasse et surtout dans la série aromatique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LXXXV, p. 74 et 673; t. LXXXVI, p. 884 et 1368; t. LXXXVIII, p. 880) : elle est devenue de cette manière une méthode générale de synthèse organique. C'est ainsi qu'ils ont pu former un acide acétonique, l'acide orthobenzoylbenzoïque, obtenu déjà précédemment par Zincke, par oxydation du benzyltoluène (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. IV); c'est aussi à l'aide de cette méthode que j'ai pu

réaliser la synthèse d'un acide acétonique inconnu jusqu'à présent, acide que j'ai nommé *benzoylpropionique* et dont l'étude a été le point de départ du présent travail. Ce travail comprend deux séries d'expérimentations et de faits, se rattachant l'une à l'autre, mais assez distinctes néanmoins pour nécessiter sa division en deux parties.

Dans la première partie, j'ai exposé la formation synthétique de l'acide benzoylpropionique, l'étude de ses propriétés et celle de ses dérivés.

Dans la deuxième partie, j'ai fait voir comment on pouvait réaliser la production de ce même acide benzoylpropionique, en partant d'une acétone mixte, la phénylpropylkétone, que j'ai obtenue synthétiquement à l'aide de la méthode de MM. Friedel et Crafts. Cette acétone, à l'oxydation de laquelle j'ai fait servir l'action de l'acide chlorochromique, si bien étudiée par M. Etard, se transforme d'abord en une aldéhyde-acétone, et cette première expérience m'a conduit ensuite à la réalisation d'un procédé de préparation d'un glycol aromatique à la fois primaire et secondaire.

Avant de commencer cette exposition, il me reste à remplir un devoir bien doux : c'est celui de remercier ici publiquement M. le Professeur Friedel et de lui exprimer toute ma gratitude, pour avoir bien voulu, pendant le cours de ces travaux inspirés par lui, me soutenir de ses conseils bienveillants.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I[er].

FORMATION SYNTHÉTIQUE DE L'ACIDE BENZOYLPROPIONIQUE.

La méthode générale de synthèse organique de MM. Friedel et Crafts repose, comme on sait, sur l'emploi du chlorure d'aluminium anhydre. Il est inutile de rappeler ici par quelles séries d'observations et d'expériences ces deux savants sont arrivés, après avoir formé des carbures, des acétones, des nitriles, à faire agir des anhydrides d'acides bibasiques sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium : ils ont réalisé ainsi, avec une grande facilité, les synthèses des acides benzoïque, benzylsulfureux, benzoylbenzoïque, à l'aide de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et de l'anhydride phtalique; les expériences de MM. Friedel et Crafts se trouvent toutes relatées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, LXXXV, LXXXVI, LXXXVIII et XCI.

En opérant de la même manière et en faisant agir sur la benzine l'anhydride succinique en présence du chlorure d'aluminium, je suis arrivé à former l'acide qui a été le point de départ de ce travail ([1]).

Première expérience. — Dans un ballon à long col, parfaitement desséché, surmonté d'un réfrigérant de Liebig ascendant, j'ai introduit 500^{gr} de benzine pure, cristallisable, 50^{gr} d'anhydride succinique et j'ai porté le tout à l'ébullition au bain-marie; par petites portions j'ai in-

([1]) L'anhydride succinique a été préparé par distillation de l'acide succinique : il suffit ordinairement de deux distillations pour obtenir l'anhydride pur qui fond à 118°; le rendement aussi est très satisfaisant. Théoriquement, 100^{gr} d'acide succinique devraient donner 84^{gr},7 d'anhydride; j'ai constamment obtenu de 75^{gr} à 80^{gr} d'anhydride pour 100^{gr} d'acide.

troduit ensuite dans le mélange le chlorure d'aluminium anhydre. La réaction a été immédiatement très vive, le liquide a fortement bruni, et en même temps il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique en grande quantité. J'ai continué l'addition du chlorure d'aluminium jusqu'au moment où le dégagement d'acide chlorhydrique est devenu presque imperceptible; j'avais employé à ce moment-là 78^{gr} de chlorure d'aluminium et l'opération avait duré trois heures.

Le liquide brun contenu dans le ballon a été ajouté par petites portions dans de l'eau distillée; le tout a été agité très fortement et placé dans une allonge à robinet : il s'est formé, au bout de peu de temps, deux couches parfaitement distinctes, la supérieure rouge foncé, l'inférieure légèrement verdâtre. J'ai séparé les deux couches après douze heures de repos. La couche supérieure, qui était formée de benzine, a été évaporée, et le résidu, repris par l'eau bouillante, a laissé déposer, après filtration sur un filtre mouillé et refroidissement, des paillettes blanches cristallines, qui constituaient le produit que j'avais eu l'intention de former, c'est-à-dire l'acide benzoylpropionique. Sur le filtre il était resté une matière brune résinoïde dont j'aurai l'occasion de parler un peu plus loin ; la couche aqueuse inférieure, évaporée et traitée par l'acide chlorhydrique, m'a donné, mais en très faible proportion, des cristaux semblables à ceux que j'avais obtenus plus haut.

Le rendement de cette première opération n'était guère satisfaisant : avec les quantités de substances réagissantes indiquées plus haut, je n'avais pas obtenu plus de 5^{gr} à 6^{gr} de produit pur. J'ai varié le mode opératoire primitivement employé et, après une série de manipulations et de recherches, je me suis arrêté au suivant, qui donne des quantités de produit très suffisantes.

La benzine, l'anhydrique succinique et le chlorure d'aluminium sont placés dans un matras suffisamment grand ; la réaction entre ces trois corps ne tarde pas à

s'établir à froid, et se passe le plus convenablement avec les proportions suivantes : 10 parties de benzine, 1 partie d'anhydride succinique et 1 $\frac{1}{2}$ de chlorure d'aluminium. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, ce qui exige environ quatre jours, le mélange, légèrement brun, est projeté par petites portions dans une grande quantité d'eau et le tout agité, en ayant soin d'ajouter de temps en temps un peu d'acide chlorhydrique pour faciliter le passage du produit que l'on veut former dans la benzine et aussi pour transformer $Al^2Cl^5(HO)$, qui prend naissance dans la réaction, en Al^2Cl^6, de façon à le rendre plus soluble et, par suite, à faciliter la séparation des liquides. Presque tout l'acide benzoylpropionique formé reste en dissolution dans la benzine qui constitue la couche supérieure du mélange, tandis que le chlorure d'aluminium régénéré se trouve dans la couche aqueuse inférieure. A l'aide d'une allonge à robinet la benzine est séparée et agitée à plusieurs reprises avec une solution de potasse caustique. Il faut avoir soin de ne pas ajouter une quantité trop considérable de potasse : j'ai remarqué en effet que, dans le cas d'un excès d'alcali, il se formait une espèce d'émulsion et que la benzine ne se séparait plus qu'avec une extrême difficulté de la solution potassique de l'acide benzoylpropionique. Cette dernière solution, séparée ensuite de la benzine, qui de cette façon ne retient plus trace du produit, est traitée par l'acide chlorhydrique qui met en liberté l'acide benzoylpropionique sous forme de petites paillettes blanches cristallines; on le recueille sur filtre, on le lave à l'eau froide pour enlever complètement l'acide chlorhydrique, et on le reprend par l'eau bouillante, dans laquelle il est facilement soluble : on le débarrasse ainsi d'une matière résineuse brun jaunâtre insoluble dans l'eau et qui reste sur le filtre mouillé à travers lequel on fait passer la solution bouillante. Cette dernière, par refroidissement, laisse déposer l'acide benzoylpropionique presque complètement pur ;

toutefois, sa purification devra être rendue complète par des dissolutions et des cristallisations successives dans l'éther et dans l'eau : c'est de ce dernier dissolvant qu'il se dépose sous sa forme cristalline la plus nette.

Ce n'est qu'à la suite de nombreux essais que j'ai pu réaliser la préparation de l'acide benzoylpropionique dans des proportions qui ne s'éloignent pas beaucoup de celles indiquées par la théorie. J'avais remarqué que le rendement était d'autant plus faible que le mélange avait été soumis plus longtemps à une température élevée, et que le produit principal, dans ces dernières conditions, était cette résine brun-jaunâtre dont j'ai parlé plus haut; elle accompagne l'acide benzoylpropionique dans ses solutions dans la benzine et dans la potasse d'où elle est précipitée, en même temps que lui, par l'acide chlorhydrique.

Cette résine se dissout dans les alcalis en formant des solutions rouges qui, par évaporation, laissent des résidus de même couleur non cristallisés ; traitée à l'ébullition par le carbonate de chaux, elle forme un sel calcaire que l'on obtient par évaporation de la liqueur, sous forme de plaques jaunes, sans aucune apparence cristalline.

En même temps que les deux produits signalés, il se forme encore, quand on opère à chaud, un troisième corps, que j'ai pu isoler, mais en trop petite quantité pour l'analyser, en distillant la benzine dont j'avais enlevé la résine et l'acide benzoylpropionique. Ce corps est insoluble dans les alcalis, soluble dans la benzine, à laquelle il communique une coloration rouge foncé; il se sépare, par distillation du dissolvant, sous forme de cristaux rouges qui ont été examinés au microscope, et semblent appartenir au système orthorhombique; ils sont insolubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude, solubles très facilement dans la benzine, l'éther et le chloroforme.

Je n'ai pas étudié plus longuement ces deux derniers composés, d'autant qu'avec le procédé que j'ai décrit en

dernier lieu je n'en produisais plus que des quantités insignifiantes; en les citant, je tiens à appeler l'attention sur ce fait, que l'action de l'anhydride succinique sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, est fort complexe, et qu'en outre de la réaction principale il se produit des réactions secondaires d'autant plus nombreuses que l'on opère à une température plus élevée.

CHAPITRE II.

THÉORIE DE LA RÉACTION.

MM. Friedel et Crafts ont donné, de l'action si singulière du chlorure d'aluminium mis en contact avec les nombreux composés organiques sur lesquels ont porté leurs expériences, une théorie basée sur l'hypothèse de la formation d'une combinaison organométallique contenant le résidu de l'hydrocarbure moins H et le résidu du chlorure d'aluminium moins Cl; soit, dans le cas de la benzine,

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = HCl + C^6H^5, Al^2Cl^5.$$

C'est sur ce composé organométallique, dont l'existence n'est pas sans analogies, que viendrait réagir le chlorure organique intervenant dans la réaction, avec formation :

1° D'un hydrocarbure dans le cas d'un chlorure de radical alcoolique

$$C^6H^5, Al^2Cl^5 + \underbrace{CH^3, Cl}_{\text{Chlorure de méthyle.}} = \underbrace{C^6H^5\text{-}CH^3}_{\text{Méthylbenzine.}} + Al^2Cl^6;$$

2° D'une acétone, dans le cas d'un chlorure de radical acide :

$$C^6H^5, Al^2Cl^5 + \underbrace{C^6H^5 - COCl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} = \underbrace{C^6H^5 - CO - C^6H^5}_{\text{Benzophénone.}} + Al^2Cl^6$$

ou dans le cas d'un anhydride d'acide monobasique

$$C^6H^5, Al^2Cl^5 + \underbrace{(C^2H^3O)^2O}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^6H^5-CO-CH^3}_{\text{Méthylbenzoyle.}} + CH^3-CO-Al^2Cl^5$$

et en général du composé qui constitue le produit définitif de la réaction, avec régénération du chlorure d'aluminium, lequel agirait sur une nouvelle portion de benzine, et ainsi de suite jusqu'à épuisement du chlorure organique. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.*)

Quoique la combinaison organométallique n'ait pas été isolée par ces savants, tous les faits observés par eux sont d'accord avec cette hypothèse; ils l'ont fait intervenir pour expliquer la formation d'un acide acétonique, l'acide benzoylbenzoïque, à l'aide de l'anhydride phtalique et de la benzine en présence du chlorure d'aluminium, et comme mes observations sont en parfait accord avec les leurs, je l'invoquerai à mon tour pour expliquer la formation de l'acide benzoylpropionique par l'action de l'anhydride succinique sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium :

$$C^6H^6 + \begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix} \!\!> O = C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOH.$$

Première phase : formation du composé organométallique :

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5, Al^2Cl^5 + HCl.$$

Deuxième phase : le composé organométallique réagit sur l'anhydride succinique :

$$C^6H^5, Al^2Cl^5 + \begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix} \!\!> O = \underbrace{C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOAl^2Cl^5}_{\text{Composé hypothétique.}}$$

Troisième phase :

$$C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOAl^2Cl^5 + H^2O$$
$$= \underbrace{C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOH}_{\text{Acide benzoylpropionique.}} + Al^2Cl^5(HO).$$

L'oxychlorure d'aluminium formé, en présence de l'acide chlorhydrique que l'on ajoute à la fin de la réaction, reforme le chlorure d'aluminium :

$$Al^2Cl^5(OH) + HCl = Al^2Cl^6 + H^2O.$$

CHAPITRE III.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ACÉTONIQUES.

Quelques mots me semblent nécessaires ici pour résumer les travaux qui, dans ces dernières années, ont été faits dans l'étude de cette classe si intéressante de composés organiques : je pourrai faire voir ainsi que les procédés de synthèse de ces acides, comme je le disais en commençant, ont manqué de généralité jusqu'au jour où MM. Friedel et Crafts ont appliqué à leur formation le procédé qui consiste à traiter la benzine ou un de ses homologues par un anhydride d'acide bibasique, en présence du chlorure d'aluminium.

Les acides *acétoniques* ou acides *kétoniques* sont caractérisés par la présence, dans leur molécule, du groupe carbonyle CO, en plus du groupe COOH; ils possèdent, par conséquent, les réactions des acétones et celles des acides : tous, en effet, sont susceptibles de former des sels, des éthers, à la façon des acides ordinaires, et tous aussi, sous l'influence de l'hydrogène naissant, forment des *oxyacides* ou acides-alcools, par le fait de la transformation du groupe CO en CHOH : ce sont donc des acides à *fonction complexe*.

Je citerai tout d'abord les acides acétoniques apparte-

nant à la série grasse, et dont le nombre a été considérablement augmenté dans ces derniers temps, puis ceux de la série aromatique, et j'indiquerai surtout ce qu'il importe de montrer dans cette étude, leurs modes de formation synthétiques.

Série grasse. — *Acide pyruvique* $CH^3 - CO - COOH$. — Cet acide prend naissance par la distillation sèche de l'acide glycérique ou de l'acide tartrique; il peut être appelé encore *acide acétylformique* et a été obtenu à l'aide d'une méthode synthétique d'acides acétoniques, imaginée par MM. Claissen et Moritz (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 844, et t. XIII, p. 2121). Cette méthode consiste à faire agir l'acide chlorhydrique sur des cyanures d'acides. J'entrerai dans quelques détails relatifs à cette action, en parlant de l'acide phénylglyoxalique qui a été le premier préparé par cette méthode. C'est ainsi que l'acide pyruvique ou acétylformique a été formé par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le cyanure d'acétyle La fonction acétonique de cet acide est démontrée par son mode de formation, ses réactions avec le brome et l'urée étudiées par M. Grimaux, et ses réactions avec les sulfites alcalins neutres et acides que M. Clewing a fait connaître tout récemment.

Traité par l'hydrogène naissant, il forme un acide-alcool ou oxyacide, l'acide éthylidène-lactique

$$CH^3 - CHOH - COOH.$$

Acide acétylacétique $CH^3 - CO - CH^2 - COOH$. — Il n'est pas connu à l'état de liberté : son éther éthylique $C^6H^{10}O^3$, découvert par Geuther (1), a été considéré comme

(1) L'éther acétylacétique est obtenu en introduisant dans de l'éther acétique anhydre et pur $\frac{1}{10}$ de son poids de sodium coupé en tranches fines; on distille au bain-marie et le résidu est traité par l'acide acétique et l'eau, puis agité avec de l'éther : la solution éthérée donne par distillation fractionnée l'éther acétylacétique.

un acide acétonique et appelé *acide éthylacétylacétique* par un certain nombre de chimistes. MM. Claissen et Moritz, en traitant, d'après leur méthode synthétique, le cyanure de propionyle par l'acide chlorhydrique très concentré, ont obtenu un acide acétonique, l'acide propionylformique $CH^3-CH^2-CO-COOH$, qui est un isomère de l'acide acétylacétique.

Acide β*-acétopropionique* $CH^3-CO-CH^2-CH^2-COOH$. — Cet acide a été obtenu par M. Conrad (*Liebig's Annalen,* t. CLXXXVIII, p. 217) par action de la baryte sur l'éther acétosuccinique.

Acides β*-acétobutyrique* $CH^3-CO-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-COOH$

et β*-acétoisobutyrique* $CH^3-CO-CH^2-CH\begin{cases} COOH \\ CH^3 \end{cases}$. —

Ces acides ont été préparés par M. Bischoff en soumettant les méthylacétosuccinates d'éthyle β et α à l'action de l'acide chlorhydrique.

Acide mésoxalique $CO\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$. — Il se forme par dédoublement de l'alloxane et de l'acide alloxanique. Sa fonction acétonique est prouvée par sa transformation en un oxyacide, l'acide tartronique ou oxymalonique

$$CH-OH\begin{cases} COOH \\ COOH, \end{cases}$$

sous l'influence de l'hydrogène naissant.

SÉRIE AROMATIQUE. — *Acide phénylglyoxalique*

$$C^6H^5-CO-COOH.$$

— C'est le premier acide acétonique obtenu par Claissen à l'aide de sa méthode synthétique de formation de ces acides, et il l'a préparé en faisant agir l'acide chlorhydrique

sur le cyanure de benzoyle, suivant l'équation

(1) $C^6H^5-CO,AzC+H^2O=C^6H^5-CO-CO,AzH^2$

et

(2) $\left\{ \begin{array}{l} C^6H^5-CO-CO,AzH^2+H^2O+HCl \\ =C^6H^5-CO-COOH+AzH^4Cl. \end{array} \right.$

La réaction a lieu suivant deux phases : dans la première il se forme un produit amidé de l'acide, sous l'influence de l'eau ; cet acide amidé, dans la deuxième phase, se transforme en sel ammoniac et en acide phénylglyoxalique par action de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Ce produit amidé intermédiaire a du reste été isolé et étudié par l'auteur. L'opération se fait de la manière suivante : 1^{vol} de cyanure de benzoyle est soumis pendant plusieurs semaines et à la température ordinaire à l'action de $2^{vol},5$ d'acide chlorhydrique fumant ($d=1,19$); au bout de ce temps, il se dépose au fond des tubes dans lesquels on opère une huile jaune, qui, après agitation avec l'éther et évaporation de ce dissolvant, abandonne une masse sirupeuse très épaisse que l'on dissout dans le carbonate de potassium : la solution alcaline traitée par l'acide chlorhydrique est agitée avec de l'éther, qui dissout l'acide que l'on cherche et l'abandonne par évaporation sous la forme d'un liquide oléagineux jaunâtre qui se prend peu à peu en une masse cristalline quand on la place dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. L'acide phénylglyoxalique ainsi obtenu fond entre 60° - 65° : il est facilement soluble dans l'eau. Traité par l'hydrogène naissant, il donne un oxyacide, l'acide formobenzoylique ou phénylglycolique

$$C^6H^5-CHOH-CO^2H.$$

Par action de l'acide iodhydrique de 1,67 de densité et en présence du phosphore amorphe, il se transforme en acide α-toluique $C^6H^5-CH^2-COOH$ (Claissen, *loc. cit.*)

L'acide phénylglyoxalique a été préparé encore par

Roser, en chauffant du chorure d'amyle-oxalyle avec un excès de benzine en présence du chlorure d'aluminium. En remplaçant la benzine par le toluène, la naphtaline, le diphényle, Roser a obtenu de nouveaux acides acétoniques dont l'étude n'est pas encore complète : ce mode de formation rentre dans la méthode générale de MM. Friedel et Crafts (*Berichte der deuts. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 940).

Acide benzoylacétocarbonique

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\text{-}COOH.\\COOH\end{matrix}\right.$$

— Cet acide a été préparé par Gabriel et Michael (*Berichte der deuts. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 391 et 1551) en traitant par les alcalis l'acide phtalylacétique $C^{10}H^6O^4$ obtenu lui-même en faisant agir 2^{mol} d'anhydride acétique sur 1^{mol} d'anhydride phtalique en présence de 1^{mol} d'acétate de soude anhydre. D'après les auteurs, l'acide phtalylacétique se forme suivant l'équation

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}CH^3\text{-}CO\\CH^3\text{-}CO\end{matrix}\Big\rangle O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH\text{-}COOH + CH^3\text{-}CO^2H.$$

Or les travaux de Baeyer exécutés depuis ([1]), et relatifs à la formation de la phénolphtaléine par oxydation de la phtalophénone, ont démontré que la formule de constitution de ce dernier corps était

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^6H^5)^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

et non pas

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}C^6H^5\\CO\text{-}C^6H^5\end{matrix}\right.,$$

([1]) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 642.

comme l'avaient admis primitivement MM. Friedel et Crafts, qui en avaient réalisé la synthèse par action du chlorure de phtalyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium : c'est donc en réalité la diphénylphtalide, et l'on peut admettre que le chlorure de phtalyle dont elle dérive possède une constitution dissymétrique exprimée par la formule

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CCl^2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle O;$$

dans la formation de ce chlorure par action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride phtalique, c'est donc sur un des carbonyles de cet anhydride que le chlore a exercé son action, et dans la formation de l'acide phtalylacétique par action de l'anhydride acétique sur l'anhydride phtalique c'est encore avec un des carbonyles de cet anhydride que la réaction aura lieu. La formule de l'acide phtalylacétique donnée par Gabriel et Michael devra donc être modifiée en se basant sur ces considérations, et l'équation qui lui donne naissance sera la suivante :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + \begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix} \rangle O = \underbrace{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C = CH\text{-}COOH \\ CO \end{matrix} \right\rangle O}_{\text{Acide phtalylacétique.}} + CH^3\text{-}COOH.$$

Cette nouvelle formule de constitution, basée sur des faits parfaitement acquis, me paraît plus rationnelle que celle admise jusqu'à présent, et elle rend compte très nettement de la formation de l'acide benzoylacétocarbonique par action des alcalis.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C = CH\text{-}COOH \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + H^2O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO\text{-}CH^2\text{-}COOH \\ COOH \end{matrix} \right. .$$

Ce dernier acide, traité par l'hydrogène naissant, produit

un oxyacide, l'acide benzhydrylacétocarbonique

$$C^6H^4\begin{cases} CH.OH-CH^2-COOH \\ COOH \end{cases}.$$

Acide benzoylbenzoïque C^6H^5-CO-C^6H^4-COOH. — Les deux acides, para et ortho, ont été préparés par Zincke, en oxydant le benzyltoluol et la phényltolylkétone : l'acide parabenzoylbenzoïque, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se transforme en acide benzhydrylbenzoïque C^6H^5-CHOH-C^6H^4-CO OH; l'acide ortho, traité de la même manière, ne donne naissance qu'à l'anhydride benzhydrylbenzoïque

$$\begin{array}{c} C^6H^5-CH-C^6H^4 \\ \quad\;\, | \quad\;\;\, | \\ \quad\;\, O \quad CO \end{array}$$

(ZINCKE, *Ber. der d. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 685, et année 1876, p. 631). Doebner (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 647) a obtenu l'acide métabenzoylbenzoïque en chauffant à 180°-200° 1^{mol} d'anhydride benzoïque avec 2^{mol} de chlorure de benzoyle et ajoutant du chlorure de zinc par petites portions.

L'acide orthobenzoylbenzoïque a été préparé par MM. Friedel et Crafts, en faisant agir l'anhydride phtalique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium : cette méthode synthétique, qui est générale pour les acides acétoniques, leur a servi à préparer encore d'autres acides acétoniques, en faisant agir l'anhydride phtalique en présence du chlorure d'aluminium sur quelques homologues supérieurs de la benzine; ainsi l'acide *paratoluylorthobenzoïque* C^6H^4-CH^3-CO-C^6H^4-COOH a été obtenu à l'aide du toluène, et l'acide *duroylbenzoïque* C^6H-$(CH^3)^4$-CO-C^6H^4-COOH à l'aide du durol. Par fusion avec la potasse, le premier de ces acides donne facilement de l'acide benzoïque et de l'acide paratoluique, tandisque le deuxième, traité de la même manière, se décompose presque entièrement en durol, acide carbonique

et acide benzoïque (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXXV, p. 503).

L'acide toluylbenzoïque prend naissance encore en même temps que la ditoluylkétone $CO{<}\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CH^3 \\ C^6H^4\text{-}CH^3 \end{matrix}$, par l'oxydation du ditolylméthane $C^6H^4{<}\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \end{matrix}$, au moyen de l'acide sulfurique et du bichromate de potassinm.

On voit, par les exemples que je viens de citer, combien la méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts est plus simple et en même temps plus féconde et plus générale que toutes celles usitées auparavant pour la production de ces acides à fonction complexe.

Pour terminer cette nomenclature, je citerai encore l'*acide acétylisatique* $C^6H^4{<}\begin{matrix} CO\text{-}COOH \\ AzH\text{-}C^2H^3O \end{matrix}$, obtenu à l'aide de l'acétylisatine; sous l'influence de l'hydrogène naissant il forme un oxyacide $C^{10}H^{11}AzO^4$, appelé *acide acétylhydrindique* (Suida, *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 584).

CHAPITRE III.

ACIDE BENZOYLPROPIONIQUE ET SES DÉRIVÉS.

Caractères généraux. — L'acide benzoylpropionique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^2H^4\text{-}COOH = C^{10}H^{10}O^3$, obtenu par la méthode décrite plus haut, cristallise en prismes blancs appartenant au système orthorhombique : c'est de sa solution aqueuse qu'il se sépare sous sa forme cristalline la plus nette en retenant 1^{mol} d'eau; néanmoins, je n'ai jamais pu l'obtenir en cristaux assez grands pour faire la détermination exacte des éléments; mais leurs propriétés optiques sont celles des cristaux du système orthorhombique. Il se dissout très facilement à froid, dans l'éther, dans

l'alcool, dans la benzine et dans le chloroforme; il se sépare de toutes ces dissolutions quand on les soumet à l'évaporation spontanée, sous forme de paillettes nacrées complètement anhydres. Très peu soluble dans l'eau froide (assez pourtant pour que le liquide colore en rouge le papier bleu de tournesol), il se dissout par contre très facilement dans l'eau à 70°, et c'est grâce à cette solubilité qu'on peut le séparer aisément des produits qui se forment en même temps que lui. Il fond sous l'eau chaude avant d'entrer en dissolution; son point de fusion, déterminé dans des tubes capillaires, est situé à 116°; chauffé un peu au delà de cette température, le liquide prend une belle coloration rouge orangé, et cristallise de nouveau par refroidissement en gardant cette couleur. Je suppose que ce corps est formé par un anhydride de l'acide benzoylpropionique, dont les propriétés physiques et chimiques sont semblables à celles du troisième produit que j'ai signalé dans la préparation de l'acide; quant à ce dernier, à une température un peu plus élevée encore, il se décompose complètement avant d'entrer en ébullition, en répandant une odeur très agréable et en émettant des vapeurs très irritantes pour la gorge.

Composition. — L'analyse du produit obtenu par cristallisation dans l'éther et desséché au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide m'a donné les résultats suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Matière......	0,425	0,397
CO^2.........	0,994	0,932
H^2O........	0,227	0,215

ce qui fait, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$.
C...........	66,82	67,10	67,42
H...........	5,90	6,02	5,62

L'acide benzoylpropionique se combine facilement aux bases pour former des sels dont quelques-uns cristallisent très bien.

Action des alcalis. — Fondu avec la potasse, il se décompose en acide benzoïque et en acide propionique, suivant l'équation

$$C^{10}H^{10}O^3 + 2KHO = C^7H^5KO^2 + C^3H^5KO^2 + H^2O$$

Au début, on observe la formation d'une magnifique coloration violette qui disparaît peu à peu à mesure que la température s'élève, et la masse fondue finit par prendre une teinte grise uniforme qui est l'indice de la fin de la réaction; on reprend alors par l'eau et l'on obtient de cette manière une dissolution contenant les acides benzoïque et propionique à l'état de sels de potassium. Cette solution est additionnée d'acide sulfurique qui précipite l'acide benzoïque; cet acide est recueilli et caractérisé nettement à l'aide de ses réactions et de ses propriétés. Dans la solution filtrée se trouve l'acide propionique que l'on sépare par distillation; on le neutralise par la soude, et on le précipite à l'état de propionate d'argent $C^3H^5AgO^2$ à l'aide de l'azotate d'argent; le sel ainsi obtenu a été calciné pour déterminer sa composition : $0^{gr},432$ ont donné $0^{gr},253$ de résidu, ce qui fait, en centièmes, 58,6 d'argent; ce chiffre s'accorde assez exactement avec la composition du propionate d'argent qui, théoriquement, contient 59,4 pour 100.

L'acide azotique, de 1,315 de densité, agit énergiquement sur l'acide benzoylpropionique, surtout à chaud; d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent, et le liquide, refroidi, ne tarde pas à laisser déposer des cristaux qu'il est facile de reconnaître pour de l'acide benzoïque; dans la solution se trouve l'acide propionique formé : l'action de l'acide azotique est donc analogue à celle de la potasse.

Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de po-

tassium décompose encore l'acide benzoylpropionique en acides benzoïque et propionique; il en est de même de l'acide chromique, mais, dans ce dernier cas, l'action est beaucoup plus lente.

En somme, toutes les réactions oxydantes conduisent au même résultat : à la formation d'acide benzoïque et d'acide propionique.

Action de l'hydrogène. — Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant produit à l'aide de l'amalgame de sodium ou du zinc et de l'acide chlorhydrique, l'acide benzoylpropionique est transformé en un acide alcool ou oxyacide, que j'ai appelé *acide benzhydrylpropionique,* suivant l'équation

$$C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOH + H^2 = C^6H^5-CHOH-C^2H^4-COOH.$$

Dans cette réaction, le carboxyle CO de l'acide benzoylpropionique est transformé en CHOH qui caractérise le nouvel acide formé comme alcool secondaire; en même temps cette transformation indique nettement la fonction acétonique de l'acide benzoylpropionique.

J'exposerai plus loin, à l'occasion de l'étude de l'acide benzhydrylpropionique, la méthode employée pour réaliser le plus facilement sa formation.

L'acide benzoylpropionique n'a pas d'action sur le plan de la lumière polarisée.

C'est un acide monobasique ; sa basicité ressort de l'étude de quelques-uns de ses sels.

Benzoylpropionate de sodium $C^{10}H^9NaO^3$. — Il se présente sous la forme de masses blanches, agglomérées sans apparence cristalline; il est très facilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante qui l'abandonne par évaporation; il est presque complètement insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; on l'obtient en saturant directement l'acide en suspension

dans l'eau par la soude caustique, ou bien en neutralisant une solution chaude d'acide par le carbonate de soude; il fait facilement la double décomposition avec les sels des métaux lourds, et je m'en suis servi comme point de départ, de même que du sel de baryum, pour la préparation de quelques-uns des benzoylpropionates.

Benzoylpropionate de potassium $C^{10}H^9KO^3$. — Comme le précédent, il est obtenu en saturant exactement l'acide par la potasse; il est très soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine; la solution aqueuse l'abandonne par évaporation et dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, sous forme de masses gommeuses sans indice de cristallisation.

Benzoylpropionate de baryum $2(C^{10}H^9O^3)Ba'' + 2H^2O$. — Il a été préparé en saturant à chaud l'acide benzoylpropionique par l'hydrate de baryte; la solution aqueuse, évaporée jusqu'à consistance convenable, le laisse déposer sous forme de cristaux blancs qui se réunissent en mamelons; il est soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine; séché à 110°, il perd $2H^2O$; l'analyse de ce sel, ainsi desséché, a permis de déterminer sa composition en même temps que la basicité de l'acide benzoylpropionique : 1gr,65 de benzoylpropionate de baryum desséché ont été calcinés; le résidu d'oxyde de baryum a été de 0gr,513; carbonate 0gr,6605, et sulfate 0gr,7812; ce qui fait : Ba pour 100, 27,8; la théorie pour $2(C^{10}H^9O^3)Ba$ exigerait 27,9.

Benzoylpropionate de calcium $2(C^{10}H^9O^3)Ca'' + 3H^2O$. — Ce sel se forme quand on fait agir le carbonate de chaux, précipité sur une solution d'acide dans l'eau chaude; par évaporation et refroidissement, il se dépose, de cette solution, sous la forme de très belles aiguilles prismatiques du système orthorhombique et contenant 3mol d'eau; séché vers 100°-110°, il perd cette eau de cristallisation; à une

température plus élevée, il ne tarde pas à se décomposer, en donnant naissance à des vapeurs jaunes qui se condensent sous forme d'un liquide brun jaunâtre d'une odeur très agréable; le résidu de cette distillation est du carbonate de chaux. L'analyse du sel de calcium anhydre a donné : Ca pour 100, 10,02; la théorie, pour $2(C^{10}H^9O^3)Ca$, exige 10,15.

Benzoylpropionate de cobalt $2(C^{10}H^9O^3)Co''$. — Il s'obtient par double décomposition entre l'azotate de cobalt et le benzoylpropionate de baryum ou de sodium; la solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer au bout de peu de temps sous forme de beaux petits cristaux rouges, qui se réunissent en mamelons; ces cristaux contiennent 4^{mol} d'eau; quand on les chauffe, ils se déshydratent et deviennent bleus : ils reprennent leur couleur primitive par exposition à l'air humide; ils sont facilement solubles dans l'eau, surtout à chaud; l'alcool, l'éther, le chloroforme n'en dissolvent que des traces inappréciables.

Benzoylpropionate de cuivre $2(C^{10}H^9O^3)Cu''$. — C'est un précipité vert bleuâtre, obtenu par action d'une solution de sulfate de cuivre sur une solution de benzoylpropionate de sodium; ce précipité devient cristallin au bout de peu de temps; il est presque complètement insoluble dans l'eau froide, soluble au contraire dans l'eau bouillante, au contact de laquelle il finit par se transformer en un sel plus basique de couleur bleuâtre; il est légèrement soluble aussi dans l'alcool et le chloroforme, mais insoluble dans l'éther.

Benzoylpropionate d'argent $C^{10}H^9O^3, Ag$. — Prend naissance lorsqu'on traite une dissolution de benzoylpropionate de baryum par une dissolution d'azotate d'argent; on obtient ainsi un précipité blanc caillebotté ressemblant à celui de chlorure d'argent, mais se colorant encore plus rapidement que ce dernier sous l'influence des rayons

lumineux. Ce précipité, chauffé dans l'eau, fond d'abord et finit par se dissoudre, assez difficilement, il est vrai; cette dissolution, par refroidissement, laisse déposer le sel sous forme de belles aiguilles cristallines qui se réunissent en barbes de plume; il faut les conserver à l'abri de la lumière qui les décompose rapidement. L'analyse de ce sel desséché m'a servi à déterminer encore une fois la basicité de l'acide benzoylpropionique : $2^{gr},17$ du sel d'argent ont laissé, après calcination, $0^{gr},82$ d'argent métallique; la théorie, pour $C^{10}H^{9}O^{3}$, Ag, exige $0^{gr},8202$; ou, en centièmes, 37,787 au lieu de 37,792.

Benzoylpropionate de plomb. — Précipité blanc qui devient cristallin à la longue et qui est obtenu en traitant une solution de benzoylpropionate de baryum par une solution d'azotate de plomb; il se dissout dans l'eau chaude.

Le nitrate mercureux, traité par une solution d'un sel alcalin ou alcalino-terreux de l'acide benzoylpropionique, laisse déposer un précipité blanc de benzoylpropionate mercureux. Enfin les dissolutions des sels alcalins ou alcalino-terreux de l'acide benzoylpropionique sont précipitées par la solution neutre de perchlorure de fer; on obtient ainsi un précipité couleur de chair, ressemblant au benzoate de fer et soluble dans les acides minéraux; cette réaction est caractéristique de l'acide benzoylpropionique. L'acide benzoylpropionique forme des éthers composés avec les alcools; c'est ainsi qu'on prépare très facilement *le benzoylpropionate d'éthyle* C^6H^5-CO-C^2H^4-$COOC^2H^5$, en saturant de gaz acide chlorhydrique une solution d'acide benzoylpropionique dans l'alcool; par distillation, il reste un liquide sirupeux qui ne tarde pas à se remplir de petits cristaux blancs qui constituent l'éther. Ce corps fond vers 30°-32° et bout à 160°; mais, avant d'atteindre la température d'ébullition, il prend, sous l'influence de la chaleur, une magnifique coloration rouge de sang; ce liquide rouge, convenablement refroidi, reprend la forme cristalline;

enfin, un peu au-dessus de 160°, l'éther se décompose, en répandant une odeur très aromatique. Il se décompose encore sous l'influence des alcalis en régénérant l'alcool et avec formation d'un sel de l'acide : l'eau effectue partiellement cette décomposition à froid, elle devient complète quand on chauffe. Par refroidissement, l'acide benzoylpropionique régénéré remplit tout le liquide de magnifiques aiguilles cristallines : c'est ainsi que j'ai toujours obtenu les plus beaux cristaux de cet acide.

Tous les faits que je viens de relater prouvent donc que l'acide que j'ai formé synthétiquement est un acide acétonique monobasique.

Il existe un autre acide ayant la même composition centésimale que l'acide benzoylpropionique et répondant à la formule $C^{10}H^{10}O^{3}$; c'est l'acide phényloxycrotonique qui appartient au groupe du styrol, et dont la formule de constitution est $C^{6}H^{5}\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown COOH\end{matrix}$; il prend naissance quand on fait bouillir pendant longtemps au réfrigérant ascendant l'aldéhyde cinnamique avec l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique; c'est un acide alcool, dont la fonction est donc toute différente, et les dérivés d'une autre nature que ceux de l'acide benzoylpropionique; pourtant son point de fusion (115°) et ses autres propriétés physiques se rapprochent beaucoup du point de fusion (116°) et des propriétés de ce dernier acide.

CHAPITRE IV.

ACIDE BENZHYDRYLPROPIONIQUE

$$C^{6}H^{5}-CHOH-C^{2}H^{4}-COOH = C^{10}H^{12}O^{3}.$$

Cet acide a été obtenu, comme je l'ai dit plus haut, par action de l'hydrogène naissant sur l'acide benzoylpropionique, dans lequel CO est transformé en CHOH. Cette

et, si on le maintient pendant un certain temps à cette température, il perd H^2O et se transforme en un anhydride cristallin analogue au lactide, et qui se présente sous la forme de tables rhomboïdales parfaitement définies; la formule de cet anhydride est

$$C^{10}H^{10}O^2 = C^6H^5 - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{C^2H^4}}$$

et son analyse a donné les chiffres suivants :

	gr
Matière	0,284
CO^2	0,7355
H^2O	0,156

en centièmes :

		Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$.
C	73,99	74,07
H	6,10	6,17

Cet anhydride est à peu près complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, un peu plus soluble dans l'éther ; il ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'ammoniaque et dans les solutions alcalines de potasse ou de soude, en reformant des sels de l'acide benzhydrylpropionique : c'est en mettant à profit son insolubilité presque complète dans l'alcool que j'ai pu le séparer facilement de ce dernier acide.

L'acide benzhydrylpropionique, traité par les agents d'oxydation (chromate de potassium et acide sulfurique, acide azotique étendu, permanganate de potassium), se transforme de nouveau en acide benzoylpropionique; toutefois, il est difficile d'éviter une oxydation plus complète, et presque toujours on obtient les acides benzoïque et propionique en quantité plus ou moins considérable et provenant de la décomposition de l'acide benzoylpropionique

formé : c'est l'acide chromique qui permet de réaliser le plus facilement l'oxydation régulière de l'acide benzhydrylpropionique et sa transformation en acide benzoylpropionique sans décomposition ultérieure trop grande de ce dernier, si l'on a soin d'opérer avec précaution. J'ai essayé aussi sur l'acide benzhydrylpropionique l'action du chlorure de chromyle; cette action a été très vive; et, après des traitements successifs par des dissolvants appropriés, j'ai retiré du mélange un corps doué d'une odeur analogue à celle de l'aldéhyde salicylique. Je n'ai pas obtenu assez de produit pour en faire l'analyse, mais la formation de cette aldéhyde ne pourrait s'expliquer que par l'équation suivante :

$$C^6H^5-CHOH-C^2H^4-COOH+O=C^6H^4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown COH\end{matrix}+C^3H^6O^2.$$

L'action oxydante ne se produirait que sur la partie alcoolique de l'acide pour former l'aldéhyde, tandis que l'autre partie formerait de l'acide propionique; mais ceci n'est qu'une hypothèse qui m'est suggérée par la façon toute particulière avec laquelle l'acide chlorochromique a exercé son action sur l'acide benzhydrylpropionique, et dont jusqu'à présent la justesse n'a été prouvée par aucune analyse et aucun caractère des produits qui se forment dans la réaction, dont je me propose du reste de reprendre l'étude complètement.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique, l'acide benzhydrylpropionique échange son hydroxyle contre de l'hydrogène, et l'on obtient ainsi un nouvel acide, l'acide benzylpropionique, isomère de l'acide cuminique :

$$C^6H^5-CHOH-C^2H^4-COOH+H^2=\underbrace{C^6H^5-CH^2-C^2H^4-COOH}_{\text{Acide benzylpropionique.}}.$$

Cette transformation se fait facilement, quand on chauffe l'acide benzhydrylpropionique avec un excès d'acide iodhy-

drique à 150° en tube scellé; l'acide formé, que l'on fait passer dans une combinaison potassique ou sodique, est séparé ensuite à l'aide de l'acide chlorhydrique et de l'éther. C'est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther, la chloroforme, la benzine et l'eau chaude, bouillant vers 220°-225°. Je ne crois pourtant pas que le produit ainsi obtenu soit complètement pur; j'ai tout lieu de croire qu'il est toujours accompagné de quantités plus ou moins fortes de composés provenant d'une hydrogénation plus complète, et cela selon la température à laquelle l'acide iodhydrique a produit son action; et en effet, j'ai remarqué que, si l'on chauffe vers 170°-175°, le produit que l'on obtient est brun, visqueux et n'est plus du tout soluble dans les alcalis: ce n'est donc plus un acide, et à 200° c'est une masse solide, charbonneuse, dans laquelle on remarque des paillettes blanches nacrées, solubles dans la benzine.

Voici pourtant des chiffres obtenus dans une analyse du corps formé à une température qui n'a pas dépassé 150° et qui se rapprochent beaucoup de ceux exigés par la théorie.

Matière	0gr,478
CO^2	1gr,221
H^2O	0gr,308

en centièmes :

		Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$.
C	72,97	73,17
H	7,16	7,32

Il est probable, d'après tout cela, que par action de l'acide iodhydrique sur l'acide benzhydrylpropionique entre 150° et 200°, on puisse arriver à la formation d'un carbure $C^{10}H^{14}$ qui sera le durol ou plutôt un isomère de celui-ci.

L'acide benzhydrylpropionique n'exerce aucune action sur le plan de la lumière polarisée : en tant qu'acide monobasique, il peut former des sels dont quelques-uns cristallisent.

Le sel de sodium $C^{10}H^{11}NaO^3$ se prépare en saturant l'acide par une solution de soude caustique; par évaporation, on l'obtient sous forme d'un précipité d'apparence gommeuse.

Le sel de potassium $C^{10}H^{11}KO^3$ s'obtient de même par saturation de l'acide à l'aide d'une solution de potasse caustique. C'est un composé analogue au précédent et ne cristallisant pas.

Le benzhydrylpropionate de calcium

$$2(C^{10}H^{11}O^3)Ca'' + 3H^2O.$$

Ce sel s'obtient facilement en ajoutant du carbonate de chaux à une solution de l'acide dans l'eau bouillante, jusqu'à neutralisation; après concentration et filtration, la liqueur laisse déposer le sel de chaux, sous la forme de petits mamelons constitués par une réunion de cristaux microscopiques.

Benzhydrylpropionate de baryum

$$2(C^{10}H^{11}O^3)Ba'' + H^2O.$$

Je l'ai préparé en saturant exactement l'acide en solution dans l'eau bouillante par l'hydrate de baryte; la liqueur concentrée laisse déposer le sel sous la forme de minces plaques jaunâtres, ayant une apparence cristalline; chauffé à 100°, il perd son eau de cristallisation; c'est à l'aide du sel de baryum ainsi desséché et maintenu dans le vide au-dessus de SO^3 que j'ai déterminé la basicité de l'acide benzhydrylpropionique.

Matière, $0^{gr},894$; résidu de carbonate de baryum, $0^{gr},375$; la théorie, pour $2(C^{10}H^{11}O^3)Ba''$ exige $0^{gr},360$;

en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Ba.........	29,17	27,7

Le benzhydrylpropionate de baryum a servi ensuite à préparer le sel d'argent ; c'est un précipité blanc caillebotté qui devient violet au contact de la lumière ; il se dissout dans l'eau bouillante, et cette solution, par refroidissement, le laisse déposer sous la forme de fines aiguilles cristallines. $0^{gr},268$ de benzhydrylpropionate d'argent calcinés ont laissé $0^{gr},0995$ de résidu ; la théorie indique $0^{gr},1008$; en centièmes :

Trouvé.	Calculé.
37,12	37,61

D'après son mode de formation, ses réactions et ses caractères, l'acide benzhydrylpropionique est un acide-alcool monobasique, homologue supérieur de l'acide phénylglycolique et de l'acide phényllactique.

$$C^6H^5\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. = C^8H^8O^3, \text{ acide phénylglycolique,}$$

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. = C^9H^{10}O^3, \text{ acide phényllactique,}$$

$$C^6H^5\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH\end{matrix}\right. = C^{10}H^{12}O^3, \text{ acide benzhydrylpropionique.}$$

Meyer (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 1285), en oxydant l'acide cuminique à l'aide du permanganate de potassium, a obtenu un acide de la formule $C^{10}H^{12}O^3$, qu'il a nommé *acide oxypropylbenzoïque* et qui fond à 155°-156°. C'est un isomère de l'acide benzhydrylpropionique et il donne par oxydation de l'acide téréphtalique, ce qui prouve que l'oxhydryle est fixé dans la

chaîne latérale $C^6H^4 \langle {COOH \atop C^3H^6\text{-}OH}$; traité par HCl, il perd H^2O et donne l'acide propénylbenzoïque $C^6H^4 \langle {C^3H^5 \atop COOH}$,

Il existe aussi un isomère de l'acide benzylpropionique, l'acide propylbenzoïque $C^6H^4 \langle {CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \atop COOH}$, dérivé de l'acide phtalylpropionique

$$C^6H^4(CO)^2\text{-}C^2H^3\text{-}COOH,$$

par action de l'acide iodhydrique à 200°; ce dernier acide fixe H^4 et perd CO^2.

$$C^{11}H^8O^4 + H^4 = C^{10}H^{12}O^2 + CO^2.$$

(GABRIEL ET MICHAEL, *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 1007.)

SECONDE PARTIE.

CHAPITRE Ier.

ACTION DE L'ACIDE CHLOROCHROMIQUE SUR LA PHÉNYLPROPYLACÉTONE.

La deuxième partie de ce travail est consacrée, comme je l'ai dit au commencement, à l'étude de l'action que l'acide chlorochromique exerce sur certaines acétones mixtes; en principe, je cherchais un procédé de formation de l'acide benzoylpropionique par oxydation de la phénylpropylacétone ou propylbenzoyle $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^3H^7$, par analogie avec la formation de l'acide benzoylbenzoïque

réalisée par Zincke en oxydant la phényltolylacétone $C^6H^5-CO-C^6H^4-CH^3$.

Les essais d'oxydation tentés sur le propylbenzoyle à l'aide des procédés ordinaires avaient toujours donné comme produits principaux les acides benzoïque et propionique : c'est ainsi que l'oxydation à l'aide du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique fournit surtout de l'acide benzoïque et de l'acide propionique en même temps qu'une petite quantité d'acide carbonique et d'acide acétique; la molécule de l'acétone se scindait toujours sous l'influence de ces agents oxydants, de la manière suivante :

$$C^{10}H^{12}O + O^3 = C^7H^6O^2 + C^3H^6O^2,$$

et cette réaction était considérée comme une propriété caractéristique de ces acétones.

J'avais cru un instant que, l'existence de l'acide benzoylpropionique n'étant pas connue à l'époque où ces expériences avaient été faites, sa formation à l'aide des agents ordinaires d'oxydation avait pu échapper aux chimistes qui les effectuaient, d'autant plus qu'il se scinde lui-même avec facilité, comme je l'ai fait voir, en acides benzoïque et propionique; j'ai renouvelé les essais d'oxydation sur la phénylpropylacétone avec tous les oxydants employés précédemment et je n'ai jamais pu constater, parmi les produits résultants, la présence de l'acide benzoylpropionique.

J'ai cru devoir rechercher alors si, à l'aide d'une méthode d'oxydation mieux appropriée, je pourrais réaliser la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O}_{\text{Phénylpropyl-acétone.}} + O^3 = \underbrace{C^{10}H^{10}O^3}_{\text{Acide benzoylpropionique.}} + H^2O$$

et avant tout j'ai essayé l'action de l'acide chlorochro-

mique, qui vient d'être étudiée d'une façon si complète par M. Etard et appliquée par lui à la formation synthétique d'aldéhydes et de quinones en partant directement des hydrocarbures aromatiques. (Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1880.)

A la page 48 de sa Thèse, après une série d'expériences qui ont porté sur un très grand nombre de carbures aromatiques, M. Etard a posé les conclusions suivantes :

Les carbures aromatiques, renfermant un ou plusieurs groupes méthyliques, forment un produit d'addition avec le chlorure de chromyle.

Deux molécules d'acide se fixent sur un seul groupe méthylique qui est le point le plus hydrogéné de la molécule. Les combinaisons dichlorochromiques sont décomposées par l'eau et, en vertu de leur constitution, le résultat de la réaction est une aldéhyde.

Il m'a paru intéressant de rechercher si ces diverses propositions s'appliquaient aussi bien aux acétones mixtes aromatiques contenant le groupe méthylique CH^3 qu'aux carbures : la formation, à l'aide de la phénylpropylacétone, d'une aldéhyde-acétone, fonction inconnue jusqu'à présent, devait alors m'amener facilement à celle de l'acide benzoylpropionique que je cherchais à réaliser.

Les expériences qui ont été entreprises et que je vais relater maintenant ont prouvé par la suite la justesse de mon hypothèse. Elles m'ont conduit de plus à la formation d'un glycol obtenu, selon la méthode de M. Friedel, en faisant agir l'hydrogène naissant (amalgame de sodium) sur l'aldéhyde-acétone formée; ce glycol, à la fois primaire et secondaire, est le seul représentant de cette classe de corps dans la série aromatique, et le procédé que j'ai suivi pour l'obtenir pourra, je l'espère, devenir une méthode générale de formation de tous les glycols semblables en partant d'acétones mixtes contenant le groupe CH^3, qui, par action de l'acide chlorochromique, seraient d'abord

transformées en aldéhydes-acétones analogues à celle que j'ai formée.

Pour rester complètement dans les conditions que je m'étais imposées, j'ai pris comme point de départ la phénylpropylacétone obtenue par synthèse à l'aide de la méthode générale de MM. Friedel et Crafts; je trouvais encore un autre avantage à cette manière d'opérer: c'est que je pouvais très facilement avoir à ma disposition des quantités d'acétone mixte que je n'aurais obtenues que très difficilement par la méthode qui a servi jusqu'à présent à sa préparation, c'est-à-dire par la calcination d'un mélange de benzoate et de butyrate de chaux.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION SYNTHÉTIQUE DE LA PHÉNYLPROPYLACÉTONE.

MM. Friedel et Crafts ont démontré (*loc. cit.*) que les chlorures des radicaux alcooliques n'étaient pas seuls à se prêter à la réaction que j'ai étudiée plus haut: les chlorures des radicaux oxygénés fonctionnent de la même manière; ainsi, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur un grand excès de benzine en présence du chlorure d'aluminium, ils ont observé un dégagement considérable d'acide chlorhydrique et la formation d'une acétone mixte, le méthylbenzoyle ou acétophénone

$$C^6H^6 + CH^3\text{-}COCl = HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

De même, et plus facilement encore, la benzine et le chlorure de benzoyle ont donné de la benzophénone

$$C^6H^6 + C^6H^5\text{-}COCl = HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5.$$

C'est en faisant agir de même le chlorure de butyryle sur un excès de benzine en présence du chlorure d'alumi-

nium que j'ai réalisé la synthèse de la phénylpropylkétone, selon l'équation

$$C^6H^6 + C^3H^7\text{-}COCl = HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^3H^7.$$

La réaction s'effectue très facilement quand on met les trois corps en présence dans un ballon, dans les proportions suivantes : 10 parties de benzine, 1 partie de chlorure de butyryle et $1\frac{1}{2}$ à 2 parties de chlorure d'aluminium que l'on ajoute par petites portions; l'action est vive déjà à froid et se continue d'elle-même avec un grand dégagement d'acide chlorhydrique, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaleur. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique ne se produit plus par l'addition d'un peu de chlorure d'aluminium, on projette le tout par petites portions dans une grande quantité d'eau, on agite vivement et on abandonne au repos dans une allonge à robinet; le liquide ne tarde pas à se partager en deux couches dont la supérieure est constituée par l'excès de benzine tenant en dissolution l'acétone mixte qui a pris naissance : on la sépare par décantation, on chauffe au bain-marie pour recueillir la majeure partie de la benzine et le résidu est ensuite soumis à des distillations fractionnées; tout ce qui passe de 220°-222° (et c'est presque la totalité de ce résidu) constitue la phénylpropylacétone : on obtient ainsi un liquide légèrement jaunâtre au moment où il passe à la distillation, mais dont le couleur se fonce un peu au contact de l'air, et d'une odeur agréable. Je n'ai pas fait l'analyse de ce produit, mais j'ai constaté l'identité de ses propriétés avec celles du propylbenzoyle, que j'ai préparé en calcinant un mélange de benzoate et de butyrate de chaux (14,1 parties de benzoate et 10,7 parties de butyrate).

Outre la facilité très grande avec laquelle s'opère cette préparation et la rapidité d'exécution, elle offre encore l'avantage d'un rendement très satisfaisant : avec 100gr de

chlorure de butyryle on obtient facilement de 75^{gr} à 80^{gr} d'acétone mixte pure.

CHAPITRE III.

PRÉPARATION DU CHLORURE DE BUTYRYLE.

Le chlorure de butyryle qui m'a servi dans la préparation de ce produit a toujours été obtenu par action du protochlorure de phosphore sur l'acide butyrique normal : c'est parce que cette méthode m'a donné d'excellents résultats, et qu'elle n'est pas suivie d'habitude pour la préparation de ce chlorure, que je tiens à en parler ici.

La réaction entre le protochlorure de phosphore et l'acide butyrique se fait d'après l'équation

$$3(C^4H^8O^2) + 2PCl^3 = 3(C^4H^7OCl) + 3HCl + P^2O^3,$$

c'est-à-dire que 100^{gr} de protochlorure de phosphore réagissant sur 96^{gr} d'acide butyrique doivent donner naissance à 116^{gr} de chlorure de butyryle. L'acide butyrique est introduit dans une cornue tubulée dans laquelle on fait arriver ensuite, goutte à goutte, le protochlorure de phosphore : la réaction commence déjà à froid et se continue très régulièrement sans jamais devenir tumultueuse comme dans la préparation du chlorure à l'aide du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore; on recohobe deux ou trois fois, et on rectifie finalement à 100°-101°.

J'ai toujours obtenu de cette manière, en opérant sur les quantités indiquées plus haut, 80^{gr} à 90^{gr} de chlorure, bouillant de 100° à 101° (la théorie exigeait 116^{gr}); mais ce n'est pas seulement à cause du rendement que je recommande ce procédé, c'est encore et surtout à cause de la facilité avec laquelle l'opération se conduit, lorsqu'on a soin d'employer du protochlorure de phosphore pur. Gerhardt, dans son Mémoire sur la formation des chlorures des radicaux acides (*Annales de Chimie et de Physique,*

3e série, t. XXXVII, p. 298), indique déjà ce mode de préparation pour le chlorure d'acétyle, mais il recommande en même temps de ne pas l'employer, parce que le produit obtenu n'est pas pur et laisse toujours déposer, au bout d'un certain temps, une matière blanche dont il n'indique pas la composition. Je dois ajouter que j'ai aussi quelquefois observé ce dépôt de matière blanche, mais dans du chlorure de butyryle préparé à l'aide de protochlorure de phosphore qui contenait un grand excès de phosphore, et, dans ce cas, la réaction avait été très difficile à conduire; mais je ne l'ai jamais trouvé, même au bout d'un temps très long, dans le produit bien rectifié à 100°-101° et pour la formation duquel j'avais employé du protochlorure de phosphore bien pur préparé par moi-même.

CHAPITRE IV.

FORMATION DE L'ALDÉHYDE-ACÉTONE.

Après ces considérations sur le mode de préparation des corps qui ont servi de point de départ dans la réaction principale, je vais indiquer quelles sont les conditions les meilleures pour amener la formation de cette aldéhyde-acétone à l'aide de l'acide chlorochromique et de la phénylpropylacétone. Le chlorure de chromyle a été préparé en suivant les recommandations de M. Etard et en employant les proportions de corps réagissants indiquées par lui. Le rendement est très bon, surtout si l'on a soin de bien calciner le mélange de chlorure de sodium et de bichromate de potassium avant de le traiter par l'acide sulfurique fumant. En faisant agir directement l'acide chlorochromique sur l'acétone, la réaction se fait avec explosion; il fallait donc trouver un dissolvant capable de modérer un peu cette action, et qui ne fût pas lui-même influencé par l'acide. Je n'avais du reste, en ceci, qu'à suivre exactement ce qui était indiqué par M. Etard. Je me suis

drique reste en solution dans l'eau à l'état de chlorure de chrome.

La composition et les caractères de ce composé organochromique une fois nettement établis, je ne l'ai plus séparé, dans mes opérations ultérieures, pour le soumettre ensuite à la double décomposition avec l'eau; j'ai simplifié la manipulation en introduisant le mélange par petites portions dans un excès d'eau. L'élévation de température signalée plus haut est encore très manifeste dans ces conditions, et l'on observe le même dégagement d'acide chlorhydrique; le composé organochromique subit donc la même décomposition au sein de la liqueur chloroformique que lorsqu'on le met directement en contact avec l'eau, et l'aldéhyde-acétone qui prend naissance se dissout dans le chloroforme. On agite à plusieurs reprises pour que cette dissolution soit complète, et on place le tout dans une allonge à robinet, de façon à pouvoir séparer nettement la couche chloroformique d'avec la solution de chlorure de chrome qui surnage; la séparation est complète au bout de quelques heures. Il suffit alors d'évaporer la couche de chloroforme séparée, pour obtenir l'aldéhyde-acétone que l'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau; il n'est pas nécessaire de faire passer un courant d'acide sulfureux dans la solution pour réduire le peu d'acide chromique qui se forme: il suffit de laver la solution chloroformique une ou deux fois avec de l'eau pour la débarrasser de tout le chrome qu'elle renferme.

Ainsi obtenue, cette aldéhyde-acétone est un liquide incolore qui jaunit et brunit même très rapidement au contact de l'air; son odeur est assez agréable, sa saveur est brûlante et ses vapeurs irritent fortement les yeux; il est insoluble dans l'eau, soluble très facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme; sa densité à $0° = 1,005$; à $15°$ elle n'est plus que de $0,998$; il bout vers $245°$ sous la pression de 775^{mm} et se décompose à une température un peu plus élevée; en contact avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent,

il la réduit déjà à froid. Quand on porte à l'ébullition, il se forme un miroir métallique d'argent réduit; j'ai essayé, mais en vain, de le faire entrer en combinaison avec les bisulfites alcalins; je n'ai pas observé de dissolution ni de formation de composé cristallin : ce caractère des aldéhydes manque peut-être à cette nouvelle classe de corps, par suite de la présence du groupe CO dans leur molécule. L'analyse du produit purifié par distillation avec la vapeur d'eau a donné les chiffres suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Matière.......	0,340	0,226
CO^2..........	0,919	0,609
H^2O	0,186	0,122

en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$.
C.......	73,71	73,45	74,07
H........	6,07	5,99	6,17

Sous l'influence de l'oxygène et déjà après une exposition suffisamment longue à l'air, le corps se transforme en acide benzoylpropionique. Dans ce dernier cas, le liquide se remplit de petits cristaux qui ont l'aspect de ceux formés synthétiquement; leurs caractères et leurs propriétés sont identiques. L'oxyde d'argent permet d'obtenir plus nettement cet acide : il suffit de l'employer avec précaution pour éviter une oxydation trop complète qui donnerait naissance aux acides benzoïque et propionique. Les autres agents oxydants produisent immédiatement cette transformation, excepté pourtant l'acide chromique qui donne de l'acide benzoylpropionique accompagné toujours d'une quantité plus ou moins considérable d'acides benzoïque et propionique.

L'aldéhyde-acétone, sous l'influence de l'hydrogène nais-

sant et d'après sa constitution, devait se transformer en un glycol contenant les groupements CHOH et CH^2OH, à la fois donc glycol primaire et secondaire, et analogue par conséquent, quant à sa fonction, au propylglycol de M. Wurtz :

$$C^6H^5-CO-C^2H^4-CHO+H^4=C^6H^5-CHOH-C^2H^4-CH^2OH.$$

Cette transformation se produit très facilement par action de l'amalgame de sodium selon la méthode de M. Friedel : je ferai connaître plus loin les conditions dans lesquelles il faut opérer, ainsi que les caractères du glycol formé ; je veux avant cela indiquer la théorie suivant laquelle on peut le plus aisément expliquer la formation de l'aldéhyde-acétone.

CHAPITRE V.

THÉORIE DE LA RÉACTION.

La théorie de la réaction qui donne naissance à l'aldéhyde-acétone est facile à établir en se basant sur celle donnée par M. Etard pour expliquer la formation des aldéhydes par action de l'acide chlorochromique sur les carbures aromatiques : la réaction entre cet acide et l'acétone mixte se fait de la même manière et dans les mêmes conditions, avec formation tout d'abord d'un composé organochromique, simple produit d'addition résultant de l'action toute particulière du chlorure de chromyle qui s'exerce de préférence sur le groupe méthylique contenu dans la molécule de l'acétone. La première phase de la réaction pourra donc se traduire par l'équation suivante :

$$C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH^3+2CrO^2Cl^2$$

$$=C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH\begin{cases}O-Cr(OH)Cl^2\\O-Cr(OH)Cl^2\end{cases}$$

Dans cette première phase, la réaction se produit donc entre deux molécules d'acide chlorochromique et une molécule d'acétone placées dans un milieu complètement privé d'eau; ceci est parfaitement démontré par l'expérience. Les quantités d'acide chlorochromique et d'acétone qui devaient réagir étaient toujours calculées exactement sur ces données, et l'acide ajouté en excès de ces quantités n'était plus décoloré en arrivant dans le mélange et, par conséquent, ne produisait plus aucune action. Les deux atomes d'hydrogène du groupe CH^3 sont remplacés par deux radicaux acides, et l'on obtient ainsi le composé dichlorochromique $C^{10}H^{12}O, 2CrO^2Cl^2$, dont l'analyse relatée plus haut confirme la composition. La deuxième phase de l'opération se produit alors quand ce composé se trouve placé en contact avec de l'eau : il y a double décomposition, dégagement très manifeste d'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène de l'eau ainsi décomposée, se fixant sur l'acétone à la place des deux atomes d'hydrogène, donne naissance à une aldéhyde. L'équation suivante traduit cette deuxième phase de la réaction.

Deuxième phase :

$$C^6H^5-CO-C^2H^4-CH\begin{cases} O-Cr(HO)Cl^2 \\ O-Cr(HO)Cl^2 \end{cases} + H^2O$$

$$= 4HCl + Cr^2O^4 + \underbrace{C^6H^5-CO-C^2H^4-CHO}_{\text{Aldéhyde-acétone.}}$$

Le produit ainsi formé est le seul représentant connu de cette classe de corps à fonction mixte, à la fois aldéhydes et acétones; leur existence pourtant était théoriquement prouvée : ils devaient se produire par une oxydation de glycols à la fois primaires et secondaires, improprement

appelés *hémi-glycols*, dont le type était le propylglycol obtenu par M. Wurtz en saponifiant par la potasse l'acétate de propylène. Le procédé à l'aide duquel j'ai réussi à préparer ce premier terme sera peut-être applicable pour la formation de corps semblables, et on peut prévoir dès maintenant que les acétones mixtes contenant le groupe méthylique CH^3 seront influencées par l'acide chlorochromique de la même manière que la phénylpropylkétone. J'ai commencé des expériences à ce sujet; mais, avant de relater les résultats déjà obtenus, je veux terminer ce qui est relatif à l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde-acétone et au glycol ainsi formé.

CHAPITRE VI.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT SUR $C^{10}H^{10}O^2$: FORMATION D'UN GLYCOL.

L'aldéhyde-acétone, en solution alcoolique étendue d'une quantité d'eau suffisante, a été traitée par un excès d'amalgame de sodium; la réduction se fait immédiatement et, quand le dégagement d'hydrogène est terminé, on filtre et on évapore la dissolution : l'excès de soude est neutralisé par l'acide chlorhydrique et le tout est lavé à plusieurs reprises à l'eau chaude pour éliminer complètement le sel de sodium formé. Ces lavages peuvent se faire sans inconvénient, parce que le glycol formé est presque complètement insoluble dans l'eau chaude. On reprend ensuite le produit par le chloroforme dans lequel il se dissout très bien, et, après une série de traitements semblables à l'alcool et au chloroforme, on l'obtient complètement pur. Après avoir été maintenu pendant quelque temps à l'étuve à 100°, il se présente sous forme d'un liquide très épais, sirupeux, légèrement jaunâtre et dont la couleur se fonce rapidement par exposition à l'air ou quand on le chauffe. Il bout vers 200° ($H = 766$) ; à cette température, il est

complètement brun et finit par se décomposer quand on augmente un peu la chaleur. Il est plus lourd que l'eau qui en dissout à peine des traces à l'ébullition; il se dissout très facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le chlorure d'acétyle : la benzine le dissout moins bien. L'analyse du produit desséché a conduit aux résultats suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Matière...	0,437	0,303
CO^2......	1,152	0,795
H^2O.....	0,321	0,224

en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$.
C..........	71,89	71,55	72,29
H..........	8,17	8,21	8,43

Dans cette action de H sur $C^{10}H^{10}O^2$, les groupes CO et COH ont été transformés en CHOH et CH^2OH, caractéristiques des alcools primaires et secondaires et la formule du glycol ainsi obtenu sera donc C^6H^5-CHOH-C^2H^4-CH^2OH. Son mode de formation indiquait déjà sa fonction d'alcool diatomique; pour la caractériser plus nettement encore, j'ai formé l'éther diacétique du glycol en le traitant par le chlorure d'acétyle. L'action se produit déjà à froid, mais lentement : il suffit de chauffer pour qu'elle devienne très vive vers 30° avec dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, l'excès de chlorure d'acétyle est chassé par distillation et le résidu formé par la diacétine est repris par le chloroforme : cette solution évaporée l'abandonne sous la forme d'un liquide brun-jaunâtre, sirupeux, que l'on peut obtenir à l'état de paillettes jaunes, en l'étendant, à la façon du citrate de fer ammoniacal, sur des plaques de verre que l'on chauffe ensuite à l'étuve. La proportion

d'acide acétique contenue dans cet éther a été déterminée en chauffant le produit pendant plusieurs heures à 150° dans un tube scellé, avec une solution titrée de baryte, dont le titre était pris avant et après l'opération à l'aide de l'acide chlorhydrique normal.

	Première expérience.	Deuxième expérience.	Théorie.
Acide acétique pour 100..	46,8	47,2	48

Ces chiffres indiquent suffisamment que le corps formé par action du chlorure d'acétyle sur le glycol est un éther diacétique de la formule

$$C^6H^5\text{-}CH,\ C^2H^3O^2\text{-}C^2H^4\text{-}CH^2,\ C^2H^3O^2.$$

Le glycol oxydé avec ménagement à l'aide de l'acide chromique a reproduit l'aldéhyde-acétone qui avait servi à le former; j'ai fait agir sur lui d'autres oxydants dans le but d'obtenir les deux acides benzhydrylpropionique et benzoylpropionique, qui, théoriquement, doivent se produire :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C^2H\text{-}CH^2OH + O^2 = \underbrace{C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C^2H^4\text{-}COOH}_{\text{Acide benzhydrylpropionique.}} + H^2O$$

et

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C^2H^4\text{-}CH^2OH + O^3 = \underbrace{C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^2H^4\text{-}COOH}_{\text{Acide benzoylpropionique.}} + 2H^2O$$

La réaction, à l'aide de l'acide azotique étendu, se fait vivement à chaud avec dégagement de vapeurs rutilantes; mais je n'ai pas encore pu examiner suffisamment les produits de cette action pour indiquer nettement la formation des deux acides susmentionnés. L'étude de ce nouveau glycol n'est pas entièrement terminée et je la continue toujours, mais elle est suffisante, par suite des caractères généraux établis, pour assigner sa place à

ce nouveau produit, et dès maintenant on peut prévoir, comme je l'ai dit plus haut, la formation de corps qui viendront se ranger à côté de lui dans la même série et qui se produiront par action de l'hydrogène naissant sur des aldéhydes-acétones, analogues à celle qui est décrite plus haut; en outre de ces glycols, ces aldéhydes mixtes pourront donner naissance à des acides acétoniques. Considérons, par exemple, parmi les acétones aromatiques mixtes, l'acétophénone et la phényltolylkétone, qui toutes les deux contiennent un groupe méthylique CH^3 susceptible d'être influencé par le chlorure de chromyle; la première pourra donner naissance à une aldéhyde-acétone.

$$\underbrace{C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3}_{\text{Acétophénone.}} \qquad \underbrace{C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHO}_{\text{Aldéhyde-acétone.}}$$

et celle-ci, sous l'influence 1° des agents oxydants, produira un acide acétonique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}COOH$ qui est connu : c'est l'acide phénylglyoxalique obtenu par Claissen, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de benzoyle, et par Roser, en chauffant du chlorure d'amyle-oxalyle avec un excès de benzine en présence du chlorure d'aluminium; et 2° de l'hydrogène naissant, formera un glycol primaire et secondaire $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$.

La deuxième, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$, sera transformée en aldéhyde-acétone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CHO$, qui, oxydée, fournira un acide acétonique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}COOH$: c'est l'acide benzoylbenzoïque, dont il a été souvent question dans le cours de ce travail; par l'hydrogène naissant, on obtiendra un glycol $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2OH$.

C'est pour vérifier la justesse de mon hypothèse que j'ai continué cette étude de l'action de l'acide chlorochromique sur ces acétones mixtes, et pour augmenter le nombre des méthodes générales de synthèse que possède déjà la Chimie organique. Je me suis adressé, après la phénylpropyl-

acétone à l'acétophénone, pour cette raison que, si l'action prévue se produisait avec elle, elle se produirait *a fortiori* avec les autres acétones, où le groupe méthylique se trouve séparé du groupe CO par un radical gras ou aromatique, et dont la molécule est par conséquent beaucoup plus stable que celle de l'acétophénone.

J'ai préparé l'acétophénone par la méthode synthétique de MM. Friedel et Crafts, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; les trois corps mis en présence entrent immédiatement en réaction à froid; il est même nécessaire de la calmer, en plongeant dans l'eau froide le ballon dans lequel on opère. Après des traitements successifs, semblables en tous points à ceux indiqués dans la préparation de la phénylpropylacétone, on obtient l'acétophénone cristallisée, parfaitement pure, fondant à 15° et bouillant à 198°. Ce produit, dissous dans le chloroforme dans la proportion de 1 pour 5, a été traité par une solution au cinquième d'acide chlorochromique ajoutée par petites portions; l'action a été très vive, et il s'est formé un précipité brun chocolat, très hygrométrique, qui a été recueilli, lavé au chloroforme et séché; par calcination, il a laissé un résidu de sesquioxyde de chrome, dont le poids correspond à celui d'un composé dichlorochromique dont la formule serait $C^8H^8O, 2CrO^2Cl^2$, analogue par conséquent à celle de tous les composés obtenus dans les mêmes conditions; ce corps, traité par l'eau, se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique, et le liquide agité avec du chloroforme abandonne à ce dissolvant le composé qui prend naissance dans la réaction; séparé du chloroforme par évaporation de ce dernier et purifié par distillation avec la vapeur d'eau, il se présente sous forme d'un liquide huileux, d'une odeur analogue à celle de l'acétophénone (amandes amères), et dont les vapeurs irritent fortement les yeux et les muqueuses nasales; ce ca-

ractère appartient sans doute à l'oxychlorure de carbone formé par action du chlorure de chromyle sur le chloroforme, de par suite l'élévation de température produite par la réaction; il cristallise à une température voisine de 0°, et *réduit facilement la solution ammoniacale d'azotate d'argent.* Voilà où en sont les expériences entreprises avec l'acétophénone et que je continue toujours; la petite quantité de produit obtenue jusqu'à présent ne m'a pas permis de compléter l'étude de ses propriétés et de la caractériser comme aldéhyde; mais je crois probable la formation d'un composé de cette fonction, d'abord à cause du précipité organochromique qui a pris naissance, ensuite à cause de la facile réduction de la solution argentique, réduction que n'opère pas l'acétophénone qui a servi de point de départ.

RÉSUMÉ.

Dans la première partie de ce travail, j'ai commencé par étudier tout d'abord, d'après la méthode synthétique de MM. Friedel et Crafts, l'action de l'anhydride succinique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; j'ai formé ainsi un nouvel acide acétonique, l'acide benzoylpropionique, dont j'ai caractérisé la fonction acétonique en le transformant, à l'aide de l'hydrogène naissant, en un acide-alcool, l'acide benzhydrylpropionique. Ce dernier, par action de l'acide iodhydrique à 150°, forme un troisième acide, l'acide benzylpropionique, et j'ai entrevu ainsi la possibilité d'obtenir, par une hydrogénation suffisante, à l'aide de l'acide iodhydrique, un carbure de la formule $C^{10}H^{14}$, qui est celle du durol ou d'un de ses isomères.

Dans la deuxième partie, après avoir fait connaître des procédés nouveaux de préparation du chlorure de butyryle et de la phénylpropylacétone, j'ai étudié l'action de l'acide chlorochromique sur cette dernière, et j'ai produit

ainsi, en passant par l'intermédiaire d'un composé organochromique, une aldéhyde-acétone qui est le premier représentant connu de cette fonction ; elle a été nettement caractérisée par ses réactions et par la formation, à l'aide de l'hydrogène naissant, d'un alcool diatomique, glycol à la fois primaire et secondaire et dont la fonction est analogue à celle du propylglycol de M. Wurtz. Ce glycol, par oxydation, reproduit l'adéhyde-acétone qui lui a donné naissance, et cette dernière, s'oxydant, même au contact de l'air, produit l'acide benzoylpropionique obtenu précédemment par synthèse.

Enfin, je fais connaître des expériences commencées en vue de m'assurer si le procédé que j'ai mis en pratique dans ce cas spécial peut devenir une méthode générale de synthèse d'aldéhydes-acétones, de glycols et d'acides acétoniques.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LES COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LES MÉTAUX;

Par M. A. JOANNIS.

INTRODUCTION.

Je me suis proposé de compléter dans le présent travail les données thermiques relatives à divers composés du cyanogène avec les métaux, cyanures simples, ferrocyanures, ferricyanures, sulfocyanates. Les nombres que l'on possède sur ce sujet concernent les cyanures alcalins, les cyanures de mercure et d'argent, l'acide ferrocyanhydrique et le ferrocyanure de potassium. Ils ont été déterminés par M. Berthelot.

J'ai été amené ainsi à étudier le cyanure de sodium, les

cyanures des métaux alcalino-terreux qui ont présenté des résultats intéressants, les cyanures de zinc, de cadmium. A côté de ces corps viennent se placer des cyanures basiques que j'ai réussi à préparer et dont j'ai déterminé la chaleur de formation. J'ai repris l'étude de l'acide ferrocyanhydrique et déterminé les chaleurs de formation de quelques ferrocyanures. J'ai de même étudié l'acide ferricyanhydrique, le ferricyanure de potassium. Enfin, j'ai mesuré les chaleurs de formation de l'acide sulfocyanique et des sulfocyanates les plus importants.

Les diverses déterminations thermiques ont été effectuées dans le calorimètre à double enveloppe de M. Berthelot et avec toutes les précautions indiquées [1]. Les corrections ont été faites par la méthode de Regnault et Pfaundler, dans les expériences d'une certaine durée.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France, et d'après ses bienveillants conseils ; qu'il me soit permis de lui exprimer ici tous mes sentiments de vive reconnaissance.

Voici l'ordre que je suivrai dans l'exposition de mes recherches :

1° Cyanure de sodium et hydrates ;

2° Cyanures de baryum, de strontium, de calcium ;

3° Cyanures et oxycyanures de zinc, de plomb, de cadmium, de mercure ;

4° Acide ferrocyanhydrique et ferrocyanure ;

5° Ferricyanure de potassium et acide ferricyanhydrique ;

6° Sulfocyanates et acide sulfocyanique.

---

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, p. 137 et suiv.

CHAPITRE PREMIER.

CYANURE DE SODIUM ET HYDRATES.

I. — Cyanure de sodium.

1. On a indiqué pour la préparation de ce corps, comme pour celle du cyanure de potassium, divers procédés : précipitation du cyanure de mercure par le sulfure de sodium; calcination du ferrocyanure de sodium à l'abri de l'air, en reprenant ensuite la masse par l'eau ou l'alcool; action du ferrocyanure de sodium sur le carbonate de soude; du carbonate de soude sur le bleu de Prusse; action directe de l'acide cyanhydrique sur une dissolution aqueuse ou alcoolique de soude. Ce dernier procédé semble donner le produit le plus pur; c'est celui que j'ai utilisé.

2. Le cyanure de sodium existe à l'état anhydre et à l'état d'hydrates. Pour préparer le cyanure de sodium anhydre, j'ai fait passer un courant d'acide cyanhydrique gazeux et anhydre dans une solution alcoolique de soude. Le flacon était maintenu à basse température. Le précipité floconneux que l'on obtenait ainsi était rapidement exprimé à la trompe et lavé à l'alcool; on le séchait ensuite dans le vide. Ce corps se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline. On en a fait l'analyse de la façon suivante. Le sodium a été dosé à l'état de sulfate neutre de soude et le cyanogène par une dissolution titrée d'iode, en opérant en présence des bicarbonates alcalins. On a ainsi obtenu :

	Trouvé.	Calculé.
Cy......	52,89	53,07
Na......	46,82	46,93
	99,71	100,00

3. On a alors cherché la chaleur de dissolution de ce

corps ; on a trouvé vers 9°, pour la dissolution d'un équivalent de cyanure de sodium anhydre dans 100 H^2O^2,

$$-0^{Cal},484, \quad -0^{Cal},474, \quad -0^{Cal},553,$$

ou, en moyenne, $-0^{Cal},50$.

On connaît d'ailleurs la chaleur dégagée par l'acide cyanhydrique en dissolution sur une dissolution de soude ; M. Berthelot a indiqué pour cette réaction le nombre $2^{Cal},9$.

$$HCy \text{ diss.} + NaO \text{ diss.} = NaCy \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +2^{Cal},9$$

On peut dès lors calculer la chaleur de formation du cyanure de sodium solide, depuis le cyanogène gazeux et le sodium, au moyen des cycles suivants :

État initial......	Na, Cy gaz, H, O
État final.......	NaCy dissous, HO

Premier cycle.

	Cal
Na + O = NaO diss..................	+77,6
H + Cy gaz = HCy diss...............	+13,9
NaO diss. + HCy diss. = NaCy diss. + HO	+ 2,9
	+94,4

Deuxième cycle.

	Cal
Na + Cy gaz = NaCy solide............	x
NaCy solide = NaCy dissous...........	− 0,5
H + O = HO liquide..................	+34,5
	x + 34,0

d'où

$$x = +60^{Cal},4.$$

Les nombres correspondants relatifs aux combinaisons du chlore, du brome et de l'iode avec le sodium pour former les corps solides sont :

	Cal
Na + Cl gaz = NaCl solide.............	+97,3
Na + Br gaz = NaBr solide............	+90,7
Na + I gaz = NaI solide..............	+74,2
Na + Cy gaz = NaCy solide...........	+60,4

Pour avoir la chaleur dégagée depuis les éléments, il suffit de retrancher de $60^{Cal},4$ les $37^{Cal},3$ absorbées dans la formation du cyanogène gazeux :

$$Na + C^2 + Az = NaC^2Az \text{ solide} \dots\dots\dots + 23^{Cal},1$$

II. — Hydrates de cyanure de sodium.

1. *Hydrate de cyanure de sodium* NaCy, 4HO. — Ce composé se forme lorsqu'on dissout à chaud le cyanure anhydre dans l'alcool à 75°. Par refroidissement l'hydrate se dépose en lames minces. On s'est assuré que ces cristaux ne contenaient pas d'alcool. Il est nécessaire d'employer l'alcool plutôt que l'eau, parce que le cyanure de sodium, très soluble dans l'eau, s'altère lorsqu'on évapore sa solution concentrée à l'aide d'une douce chaleur. L'évaporation dans le vide, d'ailleurs plus longue, donne un produit plus ou moins effleuri. Cet hydrate, placé dans le vide en présence de l'acide sulfurique, perd peu à peu toute son eau en donnant du cyanure de sodium anhydre parfaitement blanc, tandis que le cyanure obtenu en précipitant la dissolution alcoolique de soude par l'acide cyanhydrique est très légèrement jaunâtre. Le cyanogène et le sodium ont été dosés comme précédemment; l'eau l'a été par la perte de poids éprouvée par le corps placé dans le vide; on a ainsi trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
Cy........	30,56	30,58
Na........	26,82	27,06
HO......	41,90	42,36
	99,28	100,00

Ce corps répond aux hydrates connus des chlorure, bromure et iodure de sodium, c'est-à-dire que le parallélisme entre les sels haloïdes et les cyanures se poursuit jusque dans la formation des mêmes hydrates.

2. J'ai déterminé sa chaleur de dissolution vers 9°; j'ai trouvé :

$$-4^{Cal},395, \quad -4^{Cal},380, \quad -4^{Cal},465$$

ou, en moyenne, $-4^{Cal},41$.

Ceci permet de calculer la chaleur dégagée dans la formation de l'hydrate.

On a :

État initial. . . . . . NaCy solide, 4HO liquide
État final. . . . . NaCy, 4HO dissous.

Premier cycle.

NaCy solide + 4HO liquide = NaCy, 4HO solide. . . x
NaCy, 4HO solide = NaCy, 4HO dissous . . . . $-4^{Cal},41$

Deuxième cycle.

NaCy solide = NaCy, 4HO dissous. . . . . $-0^{Cal},5$

d'où

NaCy solide + 4HO liquide = NaCy, 4HO solide. . . $+3^{Cal},91$

Ceci est la chaleur de formation depuis le cyanure anhydre et l'eau liquide. Pour avoir la chaleur de formation depuis le cyanure anhydre et l'eau solide, il suffit de retrancher les $2^{Cal},88$ absorbées dans la solidification des quatre équivalents d'eau.

NaCy solide + 4HO solide = NaCy, 4HO solide . . . $+1^{Cal},03$

M. Berthelot a trouvé, pour les hydrates de bromure et d'iodure de sodium correspondants, les nombres suivants, voisins des précédents :

	Eau liquide.	Eau solide.
	Cal	Cal
NaBr + 4HO = NaBr, 4HO solide.	+4,15	+1,27
NaI + 4HO = NaI, 4HO solide.	+5,3	+2,4

On n'a pas la donnée correspondante pour le composé NaCl, 4HO, ce corps étant très peu stable; il perd son eau un peu au-dessus de —10°. L'hydrate NaBr, 4HO s'obtient en faisant cristalliser une dissolution de bromure de sodium à basse température. L'hydrate d'iodure de sodium est un peu plus stable. Les chaleurs de formation sont, on le voit, du même ordre de grandeur pour le cyanure, le bromure et l'iodure.

3. *Hydrate de cyanure de sodium* NaCy, HO. — On l'obtient dans une dissolution alcoolique plus riche en alcool que celle qui fournissait les cristaux NaCy, 4HO. Lorsqu'on évapore une solution de ce dernier hydrate dans l'alcool à 75°, en présence de chaux vive qui absorbe la vapeur d'eau sans absorber l'alcool, la richesse alcoolique du liquide augmente peu à peu, et il se dépose des cristaux jaunâtres ne contenant pas d'alcool. Lorsqu'on a recueilli ces cristaux, le titre de l'alcool était arrivé à 85°.

Voici les résultats que l'analyse a donnés pour ce corps :

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	44,55	44,81
Na...............	40,14	39,65
HO...............	15,31	15,53
	100,00	100,00

4. La chaleur de dissolution a été mesurée vers 6° et trouvée égale à $-1^{Cal},01$ dans $100 H^2O^2$. On conclut de là, comme précédemment,

	Eau liquide.	Eau solide.
NaCy solide + HO = NaCyHO solide..	$+0^{Cal},51$	$-0^{Cal},21$

On conclut aussi de là

	Eau liquide.	Eau solide.
NaCyHO sol. + 3HO = NaCy, 4HO sol.	$+3^{Cal},40$	$+1^{Cal},24$

Cet hydrate présente ceci de singulier, que la chaleur dégagée par la fixation du premier équivalent d'eau est plus faible que la moyenne des chaleurs dégagées par l'union des trois suivants. En outre, la chaleur de formation rapportée à l'eau solide est négative. Ce cas n'est pas unique, mais il est assez rare; on l'a constaté pour certains butyrates et pour le chlorure de cadmium :

$$CdCl + 2HO \text{ solide} = CdCl \text{ solide} \ldots\ldots \quad -0^{Cal},3$$

CHAPITRE II.

CYANURES ALCALINO-TERREUX.

I. — Cyanure de baryum.

1. On a indiqué comme préparation du cyanure de baryum la calcination du ferrocyanure de baryum à l'abri du contact de l'air, mais ce procédé est peu propre à donner un produit pur; il est d'ailleurs peu commode.

J'ai d'abord essayé le procédé qui m'avait servi dans l'étude du cyanure de sodium et j'ai fait passer un courant d'acide cyanhydrique anhydre dans une dissolution alcoolique de baryte de concentration variable. J'ai obtenu divers composés blancs, amorphes, et qui, analysés, ont présenté des compositions très variables. Le baryum a varié de 58 à 65,8 pour 100, le cyanogène de 22 à 25 pour 100. En outre, tous ces composés contenaient de l'alcool et de l'eau. L'alcool a été dosé en dissolvant dans de l'eau un poids connu des corps, précipitant le baryum par du sulfate de potasse, de façon à avoir en dissolution du cyanure de potassium plus stable que le cyanure de baryum. On distillait alors jusqu'à ce qu'on eût recueilli la moitié environ du liquide. On prenait son titre alcoométrique soit directement, soit, lorsque le liquide contenait de l'ammoniaque, après avoir neutralisé cette base et distillé de nouveau. Voici les résultats trouvés avec

deux produits provenant d'opérations différentes. L'eau a été dosée par différence.

	I.	II.
Cy	24,28	22,19
Ba	65,43	58,90
$C^4H^6O^2$	5,59	6,92
HO	4,70	11,99
	100,00	100,00

La quantité de baryte est un peu plus grande que celle que l'on calculerait d'après le cyanogène employé; mais cette différence est faible : elle doit tenir à la réaction de l'eau, mise en liberté dans l'action de l'acide cyanhydrique sur la baryte, sur l'alcoolate de baryte. Ces composés paraissent être surtout formés de combinaisons du cyanure de baryum anhydre avec l'eau, mélangées avec des combinaisons analogues formées avec l'alcool. Ces corps perdent l'eau et l'alcool à 100° dans le vide, mais en se décomposant assez rapidement.

Devant ces résultats j'ai renoncé à cette méthode et j'ai fait arriver de l'acide cyanhydrique anhydre au travers d'une masse de cristaux d'hydrate de baryte. La masse doit être refroidie et bien agitée pour éviter la présence en certains points d'un excès d'acide cyanhydrique. Les cristaux se transforment en cyanure de baryum qui fond dans l'eau de cristallisation de l'hydrate de baryte. On obtient ainsi la solution la plus concentrée qu'il soit possible. Avec la baryte anhydre ou même l'hydrate BaO, HO, la réaction est trop vive et le cyanure se décompose au fur et à mesure de sa production. Vers la fin de la préparation, il est nécessaire de surveiller très attentivement la marche de l'opération pour faire cesser le courant d'acide cyanhydrique avant que les derniers cristaux aient disparu, et de façon à avoir un excès de baryte dissous dans la liqueur. Elle est alors assez stable pour être conservée pendant quelque temps. Au moment de l'évaporer, on lui ajoute

une quantité d'acide cyanhydrique un peu supérieure à celle qui serait nécessaire pour saturer la baryte restée en dissolution et on la met dans le vide en présence de l'acide sulfurique et d'une petite quantité de potasse caustique qui absorbe rapidement l'excès d'acide cyanhydrique. De cette façon on évite la décomposition de la dissolution. Cette dissolution, de couleur ambrée, donne par évaporation des cristaux prismatiques qui constituent un hydrate de cyanure de baryum, BaCy, 2HO.

2. *Hydrate de cyanure de baryum* BaCy, 2HO. — Ces cristaux sont très déliquescents et se recouvrent rapidement à l'air d'une couche opaque de carbonate de baryte. Ces propriétés m'ont empêché de les mesurer.

On a trouvé pour leur composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	22,56	23,11
Ba................	59,21	60,88
HO................	17,87	16,01
	99,64	100,00

Cette formule répond à celle des hydrates connus de chlorure et de bromure de baryum.

3. *Hydrate de cyanure de baryum*, BaCy, HO. — L'hydrate précédent, exposé dans le vide, en présence de l'acide sulfurique à la température ordinaire, perd 1éq d'eau. Le produit analysé a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	25,06	25,12
Ba................	65,58	66,18
HO................	9,02	8,70
	99,66	100,00

C'est un corps blanc amorphe, moins facilement décomposable par la chaleur que le premier.

4. *Cyanure de baryum anhydre*. — Pour le préparer,

j'ai déshydraté les corps précédents; mais cette opération doit être menée très lentement à cause de la facile altération de ces sels en présence de l'eau pour une température même peu élevée.

L'appareil dont je me suis servi consistait en un ballon où l'on plaçait le corps à déshydrater; il était chauffé au bain-marie. On pouvait y faire le vide et en même temps de l'air sec y rentrait par une pointe très effilée, de façon que la pression était toujours très faible. Ce courant d'air entraînait la vapeur d'eau et barbotait dans une solution titrée d'acide sulfurique. On pouvait ainsi vérifier, à la fin de l'expérience, s'il s'était formé de l'ammoniaque.

Si l'on emploie le premier hydrate BaCy, 2HO, il est nécessaire de ne pas chauffer au delà de 30° ou 35° pendant un temps suffisant pour expulser le premier équivalent d'eau. Lorsqu'on s'est assuré, par une pesée du ballon, que la moitié de l'eau est partie, on porte la température à 75° : au bout de vingt-quatre heures il restait 7,7 pour 100 d'eau ; après quarante heures, 4,0 pour 100. On portait alors la température à 100° : au bout de six heures, il restait seulement 1,3 pour 100 d'eau, le produit, après douze heures, ne contenait plus d'eau. Analysé, il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	27,21	27,50
Ba................	72,04	72,50
	99,25	100,00

Il est nécessaire d'opérer ainsi et de ne porter la température à 100° que lorsque la majeure partie de l'eau, le quart environ, est déjà partie. Il y a aussi avantage à employer l'hydrate BaCy, HO ; on évite ainsi la première période de l'opération, celle où il faut chauffer à 30°, qui est longue et délicate.

Le cyanure de baryum ainsi obtenu est blanc, très avide d'eau. Un litre d'eau en dissout 800^{gr}, un litre d'alcool à 70°, 180^{gr}, vers 14°.

5. Pour avoir les données thermiques relatives à ces corps, il était nécessaire de mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide cyanhydrique par la baryte et les chaleurs de solution du cyanure anhydre et des deux hydrates.

J'ai trouvé pour la réaction

$$\text{BaO dissous} + \text{HCy dissous} = \text{BaCy dissous};$$

vers 7°,

$$+3^{Cal},150, \quad +3^{Cal},188,$$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},17$.

Pour la chaleur de dissolution du cyanure de baryum anhydre, j'ai trouvé, vers 9°,

$$+0^{Cal},909, \quad +0^{Cal},867,$$

ou, en moyenne, $+0^{Cal},89$.

La chaleur de dissolution de l'hydrate BaCy, HO a été trouvée, vers 5°, de

$$-1^{Cal},05.$$

Pour l'hydrate BaCy, 2HO, cette quantité a été, vers 7°, de

$$-2^{Cal},248, \quad -2^{Cal},335,$$

ou, en moyenne, $-2^{Cal},28$.

La chaleur d'oxydation du baryum étant inconnue, on ne peut pas calculer la chaleur de formation du cyanure de baryum depuis ses éléments. Nous allons seulement voir la chaleur de formation des divers hydrates.

La chaleur de formation du premier hydrate BaCy, HO depuis le cyanure solide et l'eau liquide est égale à la différence des chaleurs de dissolution de cet hydrate et du corps anhydre, soit $+1^{Cal},94$ et, depuis l'eau solide, $+1^{Cal},22$.

Celle du second hydrate depuis l'eau liquide est de même la différence des nombres — 2,28 et + 0,89, soit + 3^{Cal},17 et, depuis l'eau solide, + 1^{Cal},73.

On a en outre

BaCy HO solide + HO solide..... + 0^{Cal},39

Les nombres relatifs à l'hydrate BaCy, 2HO, 3^{Cal},17 et 1^{Cal},73 sont très voisins des nombres correspondants obtenus avec les hydrates analogues du chlorure et du bromure de baryum.

	Eau liquide.	Eau solide.
	Cal	Cal
BaCl solide + 2HO = BaCl, 2HO solide...	+ 3,4	+ 2,0
BaBr solide + 2HO = BaBr, 2HO solide...	+ 4,6	+ 3,2
BaCy solide + 2HO = BaCy, 2HO solide...	+ 3,17	+ 1,7

II. — Cyanure de strontium.

1. J'ai procédé, pour obtenir ce cyanure, de la même façon qu'avec le baryum. J'ai fait passer un courant d'acide cyanhydrique anhydre à travers une masse de cristaux d'hydrate de strontiane. On doit prendre dans cette préparation les mêmes précautions, la dissolution s'altérant aussi facilement que celle du cyanure de baryum par un excès d'acide cyanhydrique. La liqueur évaporée dans le vide donne des cristaux blancs appartenant au système du prisme orthorhombique. Ils se recouvrent rapidement d'une couche de carbonate de strontiane et sont très déliquescents. On a dû, pour les mesurer, recouvrir leurs faces d'une lame de mica. Bien que ce procédé ne soit pas très précis, on a trouvé, à diverses reprises, des nombres assez concordants. Les cristaux présentaient les faces m, p, g^1 et a^1. On a trouvé pour l'angle du prisme $mm = 118°23'$: c'est une moyenne des trois valeurs 118°10', 118°34', 118°25' que l'on a obtenues. De même,

on a pris pour *ma'* le nombre 129°54', moyenne des nombres 129°55', 129°54', 129°53'.

Quelques-uns de ces cristaux étaient maclés et présentaient l'aspect de la staurotide maclée parallèlement à $e^{\frac{2}{3}}$

Ces cristaux ont été analysés, et on a trouvé pour leur formule SrCy, 4HO.

	Trouvé.	Calculé.
Cy	24,14	24.58
Sr	40,83	41,37
HO	35,03	34,05
	100,00	100,00

Je n'ai pas pu enlever à ce corps l'eau qu'il contient. A la température ordinaire dans le vide, il perd l'eau qu'il contient peu à peu, mais en même temps il perd de l'acide cyanhydrique. Les propriétés sont en quelque sorte intermédiaires, au point de vue de la stabilité, entre le cyanure de baryum qu'on peut obtenir cristallisé et anhydre et le cyanure de calcium qu'on ne peut avoir solide.

2. J'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'hydrate à la température de 8° dans $100 H^2O^2$; j'ai trouvé les nombres

$$-2^{Cal},107, \quad -2^{Cal},045,$$

ou, en moyenne, $-2^{Cal},076$.

J'ai mesuré également la chaleur de neutralisation de l'acide cyanhydrique par la strontiane dissoute; j'ai trouvé, vers 7°, les nombres

$$+3^{Cal},135, \quad +3^{Cal},135,$$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},135$.

On a donc

$$\text{SrO dissous} + \text{HCy dissous} = \text{SrCy diss.} + \text{HO} \ldots \quad +3^{Cal},13$$

On peut trouver la chaleur de formation de l'hydrate

SrCy, 4HO solide, depuis le strontium, le cyanogène gazeux, l'eau liquide au moyen des deux cycles suivants :

État initial .... SrCy, H, O, 4HO liquide
État final .... SrCy, 4HO dissous HO

Premier cycle.

	Cal
Sr + Cy + 4HO liquide = SrCy, 4HO solide	x
SrCy, 4HO solide + eau = SrCy, 4HO dissous ...	− 2,07
H + O = HO	+ 34,50
	x + 32,43

Deuxième cycle.

	Cal
Sr + O + eau = SrO dissous	79,1
H + Cy = HCy dissous	13,9
SrO dissous + HCy dissous = SrCy, 4HO dissous .	+ 3,13
	96,13

d'où

$$x = 63^{Cal},7.$$

On a donc

Sr + Cy + 4HO liquide = SrCy 4HO solide	+ $63^{Cal},7$
Sr + Cy + 4HO solide = SrCy 4HO solide	+ $60^{Cal},8$

III. — Cyanure de calcium.

1. Ce corps a été étudié par la plupart des auteurs à l'état de dissolution. On peut l'obtenir en dissolution très concentrée, mais alors la liqueur ne tarde pas à se décomposer même à l'abri de l'air et que la chaux ou l'acide cyanhydrique soit en excès. Au contraire, à partir d'une certaine dilution, la liqueur se conserve, quel que soit le corps mis en excès, l'acide ou la base. Si l'on évapore dans le vide une de ces dissolutions étendues, elle reste incolore jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine concentration, puis en peu de temps elle se décompose; elle dégage de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique. L'altération des dissolutions concentrées est plus rapide lorsque c'est l'acide

cyanhydrique qui est en excès. Dans le but de prévenir la décomposition de ces dissolutions, je les ai placées dans le vide, en présence de l'acide sulfurique et de la potasse, pour absorber l'acide cyanhydrique au fur et à mesure de sa mise en liberté. Dans ces conditions, la liqueur est restée incolore et n'a pas tardé à cristalliser. Les cristaux ainsi obtenus sont en petites aiguilles; c'est un produit de décomposition du cyanure de calcium, c'est un cyanure basique. Il a pour formule 3CaO, CaCy, 15HO. C'est donc un composé analogue à l'oxychlorure de calcium décrit d'abord par Rose, qui lui a assigné la formule 3CaO, CaCl, 15HO.

	Trouvé.	Calculé.
Cy................	9,78	9,81
Ca................	29,40	30,19
HO + O..........	60,82	60,00

Ce corps, abandonné dans le vide, perd de l'eau et de l'acide cyanhydrique; au bout d'un certain temps il ne reste que de la chaux. Aussi, lorsqu'on prépare ce corps comme nous l'avons dit, les cristaux qui se forment à la surface se décomposent en même temps; tandis que ceux qui se déposent au fond du vase au sein d'une dissolution contenant de l'acide cyanhydrique présentent la composition trouvée. Ce mode de préparation est long. Un moyen plus expéditif donnant le corps amorphe et moins pur consiste à faire passer dans de la chaux en suspension dans de l'eau de l'acide cyanhydrique en quantité suffisante pour neutraliser la moitié seulement de la chaux. On laisse alors quelque temps la dissolution en contact avec la chaux non dissoute.

On a alors une dissolution de cyanure de calcium et la partie non dissoute est de l'oxycyanure, mais il contient toutes les impuretés de la chaux employée.

Ce corps est décomposé par l'eau et par l'alcool en chaux

qui se précipite et cyanure de calcium qui se dissout. On voit combien est faible la stabilité des dissolutions concentrées de cyanure de calcium. Nous avons retrouvé la même tendance dans les cristaux d'hydrate de cyanure de strontium, que l'on ne peut priver d'eau sans qu'ils perdent en même temps de l'acide cyanhydrique.

L'action de l'alcool sur les dissolutions concentrées de cyanure de calcium et de cyanure de strontium est remarquable; ce corps précipite de ces dissolutions une petite quantité de chaux ou de strontiane.

J'ai retrouvé dans l'étude des cyanures métalliques proprement dits des exemples de la même tendance que possèdent les cyanures à former des combinaisons basiques.

2. Les données thermiques relatives à l'oxycyanure de calcium et au cyanure de calcium dissous ont été déterminées : on a trouvé pour l'action de la chaux dissoute sur l'acide cyanhydrique dissous, vers 7°, les nombres

$$3^{Cal},189, \quad 3^{Cal},261,$$

ou, en moyenne, $3^{Cal},22$:

$$CaO \text{ diss.} + HCy \text{ diss.} = CaCy \text{ diss} \ldots\ldots \quad 3^{Cal},22$$

De là on peut conclure la chaleur de formation du cyanure de calcium dissous depuis le calcium et le cyanogène gazeux. On a :

État initial..................	Ca, Cy gaz H, O
État final....................	CaCy dissous HO

Premier cycle.

	Cal
Ca + O = CaO dissous..............	+ 75,05
H + Cy gaz = HCy dissous...........	+ 13,9
CaO diss. + HCy diss. = CaCy diss. + HO	+ 3,22
	92,17

Deuxième cycle.

$Ca + Cy = CaCy$ dissous.............	x
$H + O = HO$ liquide.................	$34^{Cal},5$
	$x + 34^{Cal},5$

d'où

$$x = 57^{Cal},67.$$

J'ai déterminé la chaleur de formation de l'oxycyanure de calcium en le décomposant par l'acide chlorhydrique étendu; j'ai opéré vers 15° : j'ai trouvé les nombres

$$+ 46^{Cal},69, \quad 47^{Cal},36,$$

ou, en moyenne, $47^{Cal},0$.

On déduit de là la chaleur de formation de ce corps depuis la chaux dissoute, le cyanure dissous et l'eau liquide au moyen des deux cycles suivants :

État initial.. 3CaO diss., Ca, Cy gaz, 3HCl diss., H, Cl, 15HO.
État final... 4CaCl dissous, HCy dissous, 18HO

Premier cycle.

	Cal
$Ca + Cy = CaCy$ dissous.............	$+ 57,67$
$3CaO$ diss. $+ CaCy$ diss. $+ 15HO$ liq. $= 3CaOCaCy, 15HO$ diss..........	x
$H + Cl = HCl$ dissous...............	$+ 39,3$
$3CaO, CaCy, 15HO + 4HCl = 4CaCl$ diss. $+ HCy$ diss. $+ 18HO$.	$+ 47,0$
	$x + 143,97$

Deuxième cycle.

	Cal
$3CaO$ diss. $+ 3HCl = 3CaCl + 3HO$ ...	$42,0$
$Ca + Cl = CaCl$ dissous................	$93,8$
$H + Cy$ gaz $= HCy$ dissous............	$13,9$
	$149,7$

d'où

$$x = + 5^{Cal},73.$$

La formation de l'oxycyanure de calcium est une nouvelle

preuve des équilibres qui se produisent au sein des dissolutions formées par les acides faibles, et en vertu desquels l'acide libre peut coexister ou avec la base libre et une partie du sel non décomposé ou avec un sel basique soluble ou insoluble.

CHAPITRE III.

CYANURES ET OXYCYANURES DE ZINC, DE PLOMB, DE CADMIUM, DE MERCURE.

I. — Cyanure de zinc.

1. Le cyanure de zinc est un composé bien connu. C'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau. Je l'ai préparé au moyen de l'acétate de zinc et de l'acide cyanhydrique. Voici l'analyse du composé lavé et séché à 100° :

	Trouvé.	Calculé.
C	20,30	20,51
Az	24,01	23,94
Zn	55,15	55,55
	99,46	100,00

Le cyanure de zinc est insoluble dans l'acide cyanhydrique, mais il est soluble en très petite quantité (4^{gr} par litre) dans une dissolution concentrée d'acétate de zinc et aussi (2^{gr} par litre) dans une solution concentrée de sulfate de zinc. Il se dissout aussi, mais en moindre quantité, dans les dissolutions étendues de ces mêmes sels. C'est grâce à cette propriété que j'ai réussi à obtenir le cyanure de zinc cristallisé. Voici comment on a opéré : Dans un vase rempli de tubes de verre on a superposé, par ordre de densité, une solution concentrée d'acétate de zinc, une couche d'eau distillée, une dissolution concentrée d'acide cyanhydrique.

Ces liquides se mélangent peu à peu par diffusion et il

se dépose sur les tubes de verre qui remplissent le flacon des cristaux très brillants de cyanure de zinc. La dimension moyenne des cristaux est d'environ 1^{mm}; cependant on a obtenu un prisme présentant jusqu'à $0^{m},006$ dans sa plus grande dimension.

Ces cristaux appartiennent au type du prisme orthorhombique; ils sont très faciles à mesurer; ils présentent les faces m et b'. On a trouvé :

Angle du prisme	$mm = 91°42'$
	$mb' = 145°44'$

2. Le cyanure de zinc amorphe se dissout facilement dans les acides étendus. Le cyanure cristallisé, pulvérisé et passé au tamis de soie, ne se dissout qu'avec une extrême lenteur; en outre, comme la chaleur dégagée est peu considérable, on n'a pu avoir exactement sa chaleur de dissolution.

Pour le cyanure amorphe on a trouvé, vers 12°,

$$+1^{Cal},652, \quad +1^{Cal},747, \quad +1^{Cal},700.$$

ZnCy + HCl diss. = ZnCl diss. + HCy diss....... $+1^{Cal},7$

C'est le seul procedé que l'on peut employer; l'acétate de zinc n'est pas précipité en totalité par l'acide cyanhydrique, même en léger excès; d'ailleurs l'acide acétique dissout une petite quantité de cyanure de zinc : c'est la réaction inverse. La précipitation du sulfate de zinc par le cyanure de potassium donne un cyanure de zinc qu'il est difficile de débarrasser d'une petite quantité de potassium.

La réaction

ZnCy + HCl diss. = ZnCl diss. + HCy diss....... $+1^{Cal},7$

permet de calculer la chaleur de formation du cyanure de zinc depuis les éléments :

État initial...........	Zn, Cl, H, Cy gaz
État final............	ZnCl dissous, HCy dissous

Premier cycle.

	Cal
Zn + Cl = ZnCl dissous	+ 56,4
H + Cy = HCy dissous...............	+ 13,9
ZnCl dissous + HCy dissous...........	0,0
	70,3

Deuxième cycle.

	Cal
Zn + Cy gaz = ZnCy.................	x
H + Cl = HCl dissous................	39,3
ZnCy + HCl diss. = ZnCl diss. + HCy..	1,7
	x + 41,0

d'où

$$\text{Zn} + \text{Cy gaz} = \text{ZnCy} \ldots\ldots \quad + 29^{\text{Cal}},3$$

3. J'ai été amené à rechercher s'il ne se formait pas de cyanure de zinc basique lorsque l'on met en contact longtemps de l'oxyde de zinc avec l'acide cyanhydrique en excès; cette idée m'a été suggérée par l'étude du cyanure de cadmium, qui donne dans ces conditions un oxycyanure, comme nous le verrons plus loin. Après deux ou trois jours de contact entre les deux corps, j'ai analysé le produit solide demeuré dans le flacon. La composition s'éloignait peu de la formule 3ZnCy, ZnO. En voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Zn........	60,18	59,46
Cy........	36,11	35,91
O.........	3,71	4,63
	100,00	100,00

J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce corps dans l'acide chlorhydrique; j'ai trouvé, vers 19°,5,

$$+ 12^{\text{Cal}},8$$

pour la réaction

$$3\text{ZnCy},\text{ZnO} + 4\text{HCl} = 4\text{ZnCl} + \text{HO} + 3\text{HCy}.$$

Calculons d'après cela la chaleur de formation de ce composé depuis le cyanure de zinc et l'oxyde de zinc.

État initial... 4Zn, 3Cy, O, 4H, 4Cl
État final..... 4ZnCl dissous, HO, 3HCy

Premier cycle.

	Cal
4H + 4Cl = 4HCl dissous....................	+ 157,2
3Zn + 3Cy = 3ZnCy........................	+ 87,9
3ZnCy + ZnO = 3ZnCy, ZnO	x
Zn + O = ZnO..............................	+ 43,2
3ZnCy, ZnO + 4HCl = 4ZnCl + HO + 3HCy..	+ 12,8
	x + 301,1

Deuxième cycle.

	Cal
4Zn + 4Cl = 4ZnCl dissous................	+ 225,6
3H + 3Cy = 3HCy dissous..................	+ 41,7
H + O = HO................................	+ 34,5
	301,8

Ce qui donne pour x la valeur + $0^{Cal},7$, qui est nulle dans les limites d'erreur des expériences, la plupart des données, ainsi que les erreurs commises sur elles, ayant été multipliées par des nombres comme 3 et 4. Si l'on consulte les analogies, on voit qu'un corps analogue, l'oxycyanure de cadmium étudié plus loin, se forme avec un dégagement de chaleur de $11^{Cal},0$. Il est donc probable que l'on n'a affaire ici qu'à un simple mélange d'oxyde et de cyanure de zinc.

II. — CYANURE DE PLOMB.

1. On a indiqué comme préparation de ce corps l'action du cyanure de calcium sur l'acétate neutre de plomb (Scheele), de l'acide cyanhydrique sur le sucrate de plomb (Rodgers) et sur le nitrate de plomb. Ce dernier procédé ne donne rien (Erlenmeyer); je me suis assuré que les autres donnaient non du cyanure de plomb, mais un cyanure de plomb basique, décrit d'ailleurs par divers auteurs (Kugler, Erlenmeyer) et obtenu par eux à l'aide

d'autres procédés : action de l'ammoniaque sur un mélange d'acétate basique de plomb et d'acide cyanhydrique. Erlenmeyer assigne à ce composé la formule $2PbO, PbCy$; Kugler trouve des résultats différents; voici leurs analyses :

	Calculé d'après la formule 2PbO, PbCy.	Trouvé. Erlenmeyer.	Trouvé. Kugler.	Calculé d'après la formule 3PbO,PbCy,HO.
C.....	3,39	3,35	2,78	2,54
Az....	3,95	3,90	2,34	2,96
Pb....	88,14	88,09	87,22	87,53
O....	4,52	4,56	6,00	5,07
HO...	0,00	0,00	1,66	1,90
	100,00	99,90	100,00	100,00

L'analyse de Kugler paraît avoir été faite sur un produit altéré par l'acide carbonique de l'air : il contient plus de carbone que d'azote.

2. Le procédé que j'ai employé consiste à précipiter une solution d'acétate neutre de plomb par le cyanure de potassium. On a ainsi un précipité blanc abondant qu'on a lavé à l'abri du contact de l'air. On l'a séché ensuite dans le vide : il a gardé un équivalent d'eau. Par l'action de l'acide cyanhydrique en excès sur l'oxyde de plomb, laissés en contact pendant quelque temps, on obtient le même oxycyanure. Voici les résultats de l'analyse; ils concordent avec la formule $2PbO, PbCy, HO$:

	Trouvé.	Calculé.
Pb........	85,72	85,89
C.........	2,99	3,31
Az........	3,70	3,87
HO.......	2,46	2,49
O.........	5,13	4,44
	100,00	100,00

Je n'ai pu lui faire perdre son eau sans lui enlever en même temps un peu d'acide cyanhydrique.

3. Ce composé est insoluble dans l'eau. Les diverses

réactions qui lui donnent naissance étant incomplètes, je l'ai dissous dans l'acide azotique étendu pour avoir sa chaleur de formation. On a trouvé, vers 19°,

$$+18^{Cal},36, \quad +18^{Cal},43,$$

ou, en moyenne, $+18^{Cal},4$, pour la réaction

$$2PbO\,PbCy\,HO + 3AzO^5,HO \text{ étendu} = 3PbO,AzO^5 + HCy \text{ diss.}$$

On peut déduire de là la chaleur de formation de ce corps depuis le plomb, le cyanogène gazeux, l'oxyde de plomb et l'eau : $Pb + Cy + 2PbO + HO$.

État initial. $PbCy$ gaz, $2PbO\,HO$ liquide H,O, $3AzO^5$ étendu
État final.. $3PbO,AzO^5$ diss., HCy dissous

Premier cycle.

	Cal
$Pb + O = PbO$	$+25,5$
$3PbO + 3AzO^5$ étendu $= 3PbO\,AzO^5$ diss	$+23,1$
$H + Cy$ gaz $= HCy$ dissous	$+13,9$
$3PbO,AzO^5 + HCy$	$0,0$
	62,5

Deuxième cycle.

	Cal
$Pb + Cy + 2PbO + HO$ liquide $= PbCy,2PbO,HO$.	x
$PbCy,2PbO,HO + 3AzO^5$ étendu $= 3PbO,AzO^5 + HCy$	$+18,4$
$H + O = HO$	$34,5$
	52,9

d'où

$$x = +9^{Cal},6,$$

et, avec l'eau solide,

$$Pb + Cy + 2PbO + HO \text{ sol.} = 2PbO,PbCy,HO \text{ sol.} \quad +8^{Cal},9$$

La petitesse de ce nombre indique pour la formation du cyanure de plomb une quantité de chaleur faible, d'après les analogies tirées des corps pour lesquels on connaît à la fois les chaleurs de formation du cyanure et de l'oxycya-

nûre, tels que le cadmium et le mercure, dont nous allons nous occuper.

III. — Cyanure de cadmium.

1. Les propriétés indiquées par les divers auteurs pour le cyanure de cadmium varient sensiblement avec le procédé de préparation employé. J'ai constaté que l'on pouvait obtenir soit le cyanure, soit un cyanure basique. C'est probablement à l'existence de ces deux corps qu'il faut attribuer les différences des propriétés signalées. Rammelsberg prépare le cyanure de cadmium par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'oxyde de cadmium, filtrant la liqueur et évaporant doucement. Ce procédé donne en effet du cyanure de cadmium, mais il est long; le cyanure de cadmium est peu soluble dans l'eau; j'ai trouvé 17^{gr} par litre pour sa solubilité vers 15°. Il faut par suite évaporer une assez grande quantité de liquide pour obtenir une proportion notable de ce corps. Cette évaporation doit être conduite lentement. J'ai repris cette étude et j'ai vu que, même avec un excès d'acide cyanhydrique, tout l'oxyde de cadmium n'est pas transformé en cyanure. Le composé qui reste en présence du cyanure formé et de l'acide cyanhydrique en excès est un cyanure basique qui a pour formule $2CdCy, CdO, 5HO$. J'en parlerai plus loin.

Suivant Rammelsberg, les sels de zinc ne sont pas précipités par les cyanures alcalins. Ils le sont suivant Wittstein. Ceci est une question de concentration des liqueurs. Pour les dissolutions concentrées il se forme un précipité de cyanure de cadmium. C'est le procédé que j'ai employé. J'ai précipité une solution saturée de sulfate de cadmium par une solution très concentrée de cyanure de potassium pur. La concentration était telle qu'il se déposait en même temps du sulfate de potasse. On lavait alors le précipité jusqu'à ce que tout le sulfate de potasse fût dissous, ce dont on s'assurait par un sel de baryte. Pendant ce lavage, on

perdait une certaine quantité de cyanure de cadmium, à cause de sa solubilité, néanmoins ce procédé est bien préférable au précédent. Le corps ainsi obtenu est blanc et d'un aspect cristallin. On a trouvé pour sa composition CdCy les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cy........	31,57	31,70
Cd........	68,24	68,30
	99,81	100,00

IV. — Cyanure basique de cadmium.

1. Nous avons vu que, lorsqu'on laissait en contact de l'oxyde de cadmium et de l'acide cyanhydrique en excès, l'on obtenait une petite quantité de cyanure de cadmium en dissolution avec un grand excès d'acide cyanhydrique en présence d'un composé blanc resté insoluble. C'est un cyanure basique qui, séché dans le vide, présente la composition 2CdCy, CdO, 5HO. En voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Cy.........	19,15	19,04
Cd.........	61,42	61,53
HO + O....	19,43	19,43
	100,00	100,00

2. Étudions maintenant les quantités de chaleur qui président à la formation de ces corps.

Le cyanure de cadmium a été décomposé par l'acide chlorhydrique étendu et par l'acide sulfurique étendu. On a trouvé pour la réaction

$$\text{CdCy} + \text{HCl} = \text{CdCy} + \text{HCy},$$

vers 21°,

$$+2^{\text{Cal}},901, \quad +2^{\text{Cal}},897, \quad +2^{\text{Cal}},906, \text{ ou, en moyenne, } +2^{\text{Cal}},9.$$

Pour la réaction

$$CdCy + SO^3,HO = CdO,SO^3 + HCy,$$

on a trouvé, vers 20°,

$$+4^{Cal},22, \quad +4^{Cal},13,$$

ou, en moyenne, $4^{Cal},17$.

De la première réaction on déduit la chaleur de formation du cyanure de cadmium, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial......	Cd, Cy gaz H, Cl
État final.......	Cd Cl dissous, H Cy dissous.

Premier cycle.

	Cal
Cd + Cy = Cd Cy solide...........	x
Cd Cy solide + H Cl = Cd Cl + H Cy..	+ 2,9
H + Cl = H Cl dissous............	+ 39,3
	x + 42,2

Deuxième cycle.

	Cal
Cd + Cl = Cd Cl dissous...........	+ 48,1
H + Cy = H Cy dissous............	+ 13,9
Cd Cl + H Cy dissous..............	0,0
	62,0

d'où

Cd + Cy gaz = Cd Cy solide....... $+ 19^{Cal},8$

De la deuxième réaction on peut déduire la même quantité à l'aide des deux cycles suivants :

État initial.........	Cd, Cy gaz O, H, SO^3 étendu
État final..........	H Cy dissous, Cd O, SO^3 dissous

Premier cycle.

	Cal
Cd + Cy gaz = Cd Cy solide........	x
H + O = HO.....................	+ 34,5
Cd Cy + HO, SO^3 = Cd O, SO^3 + H Cy.	+ 4,2
	x + 38,7

Deuxième cycle.

	Cal
Cd + O = CdO..................	+ 33,2
$CdO + SO^3 = CdO, SO^3$...........	+ 11,9
H + Cy = HCy dissous............	+ 13,9
$H + Cy + CdO, SO^3$..............	0
	59,0

d'où

Cd + Cy gaz = CdCy solide....... + 20^Cal^,3

Nous prendrons la moyenne de ces deux nombres 19^Cal^,8 et 20^Cal^,3, soit 20^Cal^,0.

3. *Chaleur de formation de l'oxycyanure de cadmium.*

Elle a été déterminée en dissolvant ce corps dans l'acide sulfurique étendu. Calculons sa chaleur de formation depuis le cyanure de cadmium, l'oxyde de cadmium et l'eau, tous trois solides. On le peut au moyen des deux cycles suivants, sachant que

$$2CdCy, CdO, 5HO \text{ solide} + 3SO^3 \text{ étendu} = 3CdO, SO^3 + 2HCy \text{ diss. dégage.} \quad +6^{Cal},3$$

Ce nombre est la moyenne de deux expériences qui ont donné, vers 18°, $+6^{Cal},136$ et $+6^{Cal},487$.

État initial. 2Cd, 2Cy gaz, CdO, 5HO solide, 2O, 2H, $3SO^3$ étendu.
État final.. 3CdO, SO^3 dissous, 2HCy dissous, 2HO.

Premier cycle.

	Cal
2Cd + 2Cy = 2CdCy solide.............	+ 40,0
2CdCy solide + CdO solide + 5HO solide = 2CdCy, CdO, 5HO solide............	x
2CdCy, CdO, 5HO solide + $3SO^3$ étendu = $3CdO SO^3$ + 2HCy................	+ 6,3
2H + 2O = 2HO....................	+ 69,0
	x + 115,3

Deuxième cycle.

	Cal
$2Cd + 2O = 2CdO$....................	$+ 66,4$
$3CdO + 3SO^3$ étendu $= 3CdO, SO^3$ dissous.	$+ 35,7$
$2H + 2Cy = 2HCy$....................	$+ 27,8$
$3CdO, SO^3 + 2HCy$....................	$0,0$
$5HO$ solide $= 5HO$ liquide..............	$- 3,6$
	126,3

d'où

$$x = 11^{Cal},0.$$

Ces nombres peuvent expliquer ce qui se passe lorsque l'on met de l'oxyde de cadmium en présence d'acide cyanhydrique.

Si l'on calcule les quantités de chaleur qui répondent aux deux réactions

$$3CdO + 3HCy \text{ dissous} = 3CdCy + 3HO,$$
$$3CdO + 3HCy \text{ dissous} = 2CdCy, CdO, 5HO + HCy \text{ dissous},$$

on trouve que la première dégage $+ 21^{Cal},6$ et la seconde $+ 27^{Cal},6$. C'est le corps répondant au dégagement de chaleur maximum qui se produit surtout.

V. — Oxycyanure de mercure.

1. La chaleur de formation du cyanure de mercure ayant été déterminée par M. Berthelot, j'ai déterminé la chaleur de formation du cyanure basique $HgCy, HgO$, et d'un autre composé $3HgCy, HgO$ que j'ai réussi à préparer.

2. *Oxycyanure de mercure* $HgCy, HgO$. — Ce composé est bien connu; on l'obtient en chauffant une dissolution concentrée de cyanure de mercure en présence d'un excès d'oxyde de mercure. On filtre, et, par refroidissement, la liqueur dépose de fines aiguilles répondant à la composition $HgCy, HgO$. Voici leur analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Hg.......	85,95	85,48
C..........	5,26	5,13
Az.........	5,81	5,98
O.........	2,78	3,41
	100,00	100,00

Ce composé se décompose avec explosion lorsqu'on le chauffe vers 175°. Aussi son analyse, par le procédé des analyses organiques, exige-t-elle une certaine précaution; le corps doit être mélangé avec une quantité d'oxyde de cuivre plus considérable que d'ordinaire.

3. *Oxycyanure de mercure* 3 HgCy, HgO. — Un composé de cette formule a été signalé autrefois par Grouvelle, mais il n'a pas analysé le corps, à cause des explosions qu'il produit lorsqu'on le chauffe; il avait remarqué que, lorsqu'on chauffe une dissolution de cyanure de mercure avec de l'oxyde de mercure, il ne se dissout qu'un équivalent de ce corps pour trois à peu près de cyanure employé; il en avait conclu l'existence de ce composé. Mais ceci s'explique aussi bien par un équilibre existant entre le cyanure de mercure et l'oxycyanure Hg Cy, HgO, dans la liqueur.

J'ai préparé le composé 3 Hg Cy, HgO en chauffant 5 parties de cyanure de mercure et 2 parties d'oxycyanure HgCy, HgO, en présence de 42 parties d'eau, c'est-à-dire de la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre à froid tout le cyanure employé. Par refroidissement, la liqueur dépose une masse cristalline qui a la composition suivante: 3HgCy, HgO.

	Trouvé.	Calculé.
Hg.........	82,35	82,31
C...........	7,21	7,41
Az..........	8,50	8,64
O..........	1,94	1,64
	100,00	100,00

Ce corps, comme le précédent, se décompose avec explosion lorsqu'on le chauffe; aussi doit-on prendre pour l'analyse les mêmes précautions.

4. Ces corps se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique étendu. C'est ainsi que j'ai calculé leur chaleur de formation.

Chaleur de formation de l'oxycyanure HgO, HgCy.

État initial .... Hg, O, HgCy solide, H, Cl
État final.......... HgCl, HgCy, HO.

Premier cycle.

	Cal
H + Cl = HCl dissous	+ 39,3
Hg + O = HgO	+ 15,5
HgO + HgCy = HgO HgCy solide..............	x
HgO, HgCy + HCl = HgCl + HgCy + HO.......	+ 6,8
	x + 61,6

Deuxième cycle.

	Cal
H + O = HO................................	+ 34,5
Hg + Cl = HgCl dissous.....................	+ 29,8
HgCy solide = HgCy dissous	− 1,5
HgCl dissous + HgCy dissous................	+ 0,2
HgCy dissous + HCl dissous..................	− 0,1
	+ 62,9

d'où

HgO solide + HgCy solide = HgO, HgCy solide.... + 1^Cal,3

Voici le calcul analogue pour le second composé :

État initial.... 3HgCy, Hg, O, H, Cl
État final..... 3HgCy dissous, HgCl dissous, HO.

Premier cycle.

	Cal
H + Cl = HCl dissous........................	+ 39,3
Hg + O = HgO............................	+ 15,5
HgO + 3HgCy solide = 3HgCy, HgO solide......	x
3HgCy, HgO + HCl = HgCl + 3HgCy + HO....	+ 0,1
	x + 54,9

Deuxième cycle.

	Cal
$H + O = HO$	$+34,5$
$Hg + Cl = HgCl$ dissous......................	$+29,8$
$3HgCy$ solide $= 3HgCy$ dissous	$-\ 4,5$
$3HgCy$ dissous $+ HgCl$ dissous.................	$+\ 0,2$
$3HgCy + 3HCl$	$-\ 0,4$
	$+59,6$

d'où

$$x = +4^{Cal},7.$$

On a donc

$HgO + HgCy = HgO, HgCy$ solide	$+1^{Cal},3$
$HgO + 3HgCy = HgO, 3HgCy$ solide ...	$+4^{Cal},7$

CHAPITRE IV.

ACIDE FERROCYANHYDRIQUE, FERROCYANURES.

I. — Acide ferrocyanhydrique.

1. Sa chaleur de formation à l'état dissous a été déterminée par M. Berthelot au moyen de l'acide cyanhydrique et du protoxyde de fer précipité et par l'action d'équivalents successifs d'acide sulfurique sur le ferrocyanure de potassium ; il a trouvé ainsi :

$$Fe + 2H + 3Cy\text{gaz} = H^2FeCy^3 \text{ dissous} \ldots \quad +53^{Cal},6$$

Pour étudier le rôle que jouaient les deux équivalents de base dans la saturation de l'acide ferrocyanhydrique, j'ai préparé cet acide et je l'ai neutralisé par un, puis par deux équivalents d'un certain nombre de bases.

2. L'acide a été préparé au moyen du ferrocyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on mêle les deux solutions en proportions équivalentes, il se forme de l'acide ferrocyanhydrique et du chlorure de potassium, tous deux dissous. On indique alors d'ajouter à la liqueur un mélange d'alcool et d'éther pour précipiter l'acide ferrocyanhydrique, mais on obtient un rendement beaucoup

plus fort ($\frac{29}{30}$ environ) en ajoutant au mélange assez d'éther pour saturer la liqueur. L'acide se précipite seul dans ces conditions en flocons blancs que l'on exprime à la trompe, qu'on lave avec de l'eau saturée d'éther, et que l'on sèche dans le vide. Après ces opérations, le corps a un peu bleui. On peut aussi le sécher à l'air vers 75°, mais il est alors un peu plus bleu; cependant l'altération de ce produit est à peine révélée par l'analyse. Cet acide est assez soluble dans l'eau, 150gr par litre vers 14°. Je l'ai analysé en y dosant le fer; le cyanogène a été calculé d'après la quantité d'oxygène que cet acide neutralisé exige pour se transformer en ferricyanure; on a ainsi trouvé:

	Trouvé.	Calculé.
Fe	25,65	25,92
Cy	72,22	72,22
H	2,13	1,86
	100,00	100,00

On y a en outre dosé l'azote en le transformant à l'état d'ammoniaque recueillie dans une solution titrée d'acide sulfurique.

	Trouvé.	Calculé.
Azote	37,81	38,14

Sa chaleur de dissolution est très faible; elle a été déterminée vers 10° dans $200 H^2O^2$; on a trouvé

$$+ 0^{Cal},201, \quad + 0^{Cal},212,$$

soit $+ 0^{Cal},2$, en moyenne.

On a alors cherché la chaleur dégagée dans l'action d'un équivalent de potasse sur un équivalent d'acide ferrocyanhydrique

$$H^2FeCy^3 + KO,HO + KHFeCy^3.$$

On a trouvé, vers 11°,5,

$$+13^{Cal},59, \quad +13^{Cal},54$$

ou, en moyenne, $13^{Cal},56$.

Pour la réaction de deux équivalents de potasse

$$H^2FeCy^3 + 2KO,HO = K^2FeCy^3 + 2HO,$$

on a trouvé, vers 11°,5,

$$+27^{Cal},72, \quad +27^{Cal},78,$$

ou, en moyenne, $+27^{Cal},75$, soit $+2\times 13^{Cal},88$. C'est un peu plus du double de la quantité précédente. L'acide ferrocyanhydrique agissant sur du ferrocyanure de potassium absorbe donc de la chaleur; je l'ai d'ailleurs constaté directement. J'ai essayé inutilement d'isoler le ferrocyanure acide de potassium. Ces déterminations montrent que les deux équivalents de base jouent sensiblement le même rôle dans la saturation et que l'acide ferrocyanhydrique est analogue à l'acide sulfurique; on a

$S^2O^6H^2O^2$ diss. + KO diss. = $S^2O^6KHO^2$ diss. $+14^{Cal},6$
$S^2O^6H^2O^2$ diss. H + 2KO diss. = $S^2O^6K^2O^2$ diss. $+2\times 15^{Cal},7$

Avec ces données et connaissant la chaleur de formation du ferrocyanure de potassium depuis les éléments ($+182^{Cal},6$ à l'état solide), on peut en déduire la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique solide, depuis les éléments, au moyen des deux cycles suivants :

État initial...............	Fe, H^2, Cy^3 gaz, K^2, O^2
État final................	K^2FeCy^3 dissous, H^2O^2

Premier cycle.

	Cal
Fe + H^2 + 3Cy = H^2FeCy^3 solide............	x
H^2FeCy^3 solide = H^2FeCy^3 dissous...........	+ 0,2
2K + 2O = 2KO dissous................	+ 164,6
H^2FeCy^3 diss. + 2KO diss. = K^2FeCy^3 diss. + 2HO	+ 27,7
	x + 192,5

Deuxième cycle.

	Cal
$K^2 + Fe + Cy^3 = K^2 FeCy^3$ dissous	+ 176,6
$2H + 2O = 2HO$	+ 69,0
	245,6

d'où

$$x = 53^{Cal},1.$$

On a donc pour la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique solide $+53^{Cal},1$ et pour l'acide dissous $+53^{Cal},3$. Par les méthodes indiquées plus haut, M. Berthelot avait trouvé pour ce dernier nombre $+53^{Cal},6$. C'est le même nombre dans les limites d'erreur des expériences.

II. — Ferrocyanures.

J'ai déterminé la chaleur de formation des ferrocyanures d'ammonium, de baryum, de calcium, de zinc.

1. *Ferrocyanure d'ammonium.* — Ce sel cristallise avec trois équivalents d'eau; on l'a obtenu par l'action d'une solution d'ammoniaque sur le bleu de Prusse. La chaleur de dissolution déterminée vers 14° a été trouvée égale à $-3^{Cal},4$. La chaleur de formation a été déterminée par l'action de l'ammoniaque sur l'acide ferrocyanhydrique. On a trouvé, vers 11°,

H^2FeCy^3 diss. + AzH^3 diss. = AzH^4HFeCy^3 diss.	$+12^{Cal},7$
H^2FeCy^3 diss. + $2AzH^3$ diss. = $(AzH^4)^2FeCy^3$ diss.	$+2\times 12^{Cal},2$

Les deux équivalents d'ammoniaque jouent encore un rôle analogue dans la saturation. Calculons la chaleur de formation du ferrocyanure d'ammonium depuis l'acide solide, la base gazeuse et l'eau solide :

État initial....	$2AzH^3$ gaz, H^2FeCy^3 solide, $3HO$ solide
État final.....	$(AzH^4)^2FeCy^3$, $3HO$ dissous

Premier cycle.

	Cal
H^2FeCy^3 solide = H^2FeCy^3 dissous...........	+ 0,2
$2AzH^3$ gaz = $2AzH^3$ dissous...................	+ 17,6
H^2FeCy^3 dissous + $2AzH^3$ dissous = $(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$ dissous	+ 24,4
$3HO$ solide = $3HO$ liquide....................	− 2,2
	40,0

Deuxième cycle.

	Cal
$2AzH^3$ gaz + H^2FeCy^3 solide + $3HO$ solide = $(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$ solide................	x
$(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$sol. = $(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$diss.	− 3,4
	x − 3,4

d'où

$$x = +43^{Cal},4.$$

On a donc

$2AzH^3$ gaz + H^2FeCy^3 solide + $3HO$ solide
= $(AzH^4)^2FeCy^3 3HO$ solide, dégage.... + $43^{Cal},4$

2. *Ferrocyanure de baryum.* — Ce sel contient six équivalents d'eau ; il est très peu soluble dans l'eau, environ 2^{gr} par litre. On l'a préparé par l'action de la baryte sur le bleu de Prusse. Sa chaleur de dissolution a été trouvée de — $5^{Cal},7$, vers $13°,5$.

Deux équivalents de baryte ajoutés successivement à un équivalent d'acide ferrocyanhydrique ont dégagé les quantités de chaleur suivantes, vers $12°$,

H^2FeCy^3 diss. + BaO diss. = $BaHFeCy^3$ diss.	+ $14^{Cal},58$
H^2FeCy^3 diss. + $2BaO$ diss = Ba^2FeCy^3 diss.	+ 2 × $13^{Cal},93$

On peut, avec ces données, calculer la chaleur de formation du ferrocyanure de baryum solide depuis la baryte anhydre, l'acide anhydre et l'eau solide :

État initial..........	Ba^2H^4Fe, Cy^3 gaz, O^2
État final	$Ba^2, FeCy^3, 6HO$ diss.

Premier cycle.

	Cal
H^2FeCy^3 solide = H^2FeCy^3 dissous............	+ 0,2
$2BaO$ anhydre = $2BaO$ dissous................	+ 28,0
H^2FeCy^3 diss. + $2BaO$ diss. = $Ba^2FeCy^3, 6HO$ diss.	+ 2 × 13,9
$6HO$ solide = $6HO$ liquide....................	− 4,3
	+ 51,7

Deuxième cycle.

	Cal
$2BaO$ anhydre + H^2FeCy^3 solide + $6HO$ solide = $Ba^2FeCy^3, 6HO$ solide + H^2O^2..........	x
$Ba^2FeCy^3, 6HO$ solide = $Ba^2FeCy^3, 6HO$ diss..	− 5,7
	x − 5,7

d'où

$$x = +57^{Cal},4$$

Ferrocyanure de calcium. — Ce sel contient douze équivalents d'eau; il est très soluble, on l'a préparé par l'action de la chaux et du bleu de Prusse en proportions équivalentes.

La chaleur de dissolution a été trouvée de $-2^{Cal},3$, vers 10°.

On a mesuré comme précédemment la chaleur de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique par l'eau de chaux, vers 12°,5. On a trouvé

H^2FeCy^3 diss. + CaO diss. = $HCaFeCy^3$ diss..	$+14^{Cal},2$
H^2FeCy^3 diss. + $2CaO$ diss. = Ca^2FeCy^3 diss.	$+2 \times 14^{Cal},1$

Calculons la chaleur de formation du ferrocyanure de calcium solide depuis la chaux vive, l'acide ferrocyanhydrique solide et l'eau solide.

État initial....... $2CaO, H^2FeCy^3, 12HO$ solide.
État final........ $Ca^2FeCy^3, 12HO$ dissous, H^2O^2.

Premier cycle.

	Cal
$2CaO + H^2FeCy^3$ solide + $12HO$ solide = $Ca^2FeCy^3\ 12HO$ solide + H^2O^2.............	x
$Ca^2FeCy^3, 12HO$ solide = $Ca^2FeCy^3\ 12HO$ dissous.	− 2,3
	x − 2,3

Deuxième cycle.

	Cal
H^2FeCy^3 solide $=$ H^2FeCy^3 dissous............	$+$ 0,2
$2CaO$ anhydre $=$ $2CaO$ dissous...............	$+$ 18,0
H^2FeCy^2 diss. $+$ $2CaO$ diss. $=$ Ca^2FeCy^3, $12HO$ diss.	$+$ 28,2
$12HO$ solide $=$ $12HO$ liquide..................	$-$ 8,6
	$+$ 37,8

d'où

$$x = 40^{Cal},1.$$

Depuis les éléments Ca, Fe, Cy gaz, HO solide,

$Ca^2 + Fe + Cy^3 + 12HO$ solide
$= Ca^2FeCy^3, 12HO$ solide dégage....... $+ 156^{Cal},2$

3. *Ferrocyanure de zinc.* — C'est un précipité blanc obtenu lorsqu'on précipite du sulfate de zinc par du ferrocyanure de potassium. C'est cette réaction que l'on a utilisée pour déterminer la chaleur de formation de ce corps.

$$K^2FeCy^3 + 2ZnO,SO^3 = Zn^2FeCy^3 + 2KO,SO^3$$

dégage, vers 12°,5,

$$+3^{Cal},24, \quad +3^{Cal},48, \quad +3^{Cal},20,$$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},3$.

État initial.... $K^2, Fe, Cy^3, Zn^2, O^2, 2SO^3$ étendu.
État final..... Zn^2FeCy^3 précipité, $2KO,SO^3$ dissous.

Premier cycle.

	Cal
$2K + 2O = 2KO$ dissous..................	$+$ 164,6
$2KO$ dissous $+$ $2SO^3$ dissous $=$ $2KO,SO^3$ dissous.	$+$ 31,4
$Zn^2 + Fe + Cy^3 = Zn^2FeCy^3$ précipité.........	x
	$x + 196,0$

Deuxième cycle.

	Cal
$2Zn + 2O = 2ZnO$.........................	$+$ 83,6
$2ZnO + 2SO^3$ dissous $=$ $2ZnO,SO^3$ dissous.....	$+$ 23,4
$K^2 + Fe + Cy^3 = K^2FeCy^3$ dissous............	$+$ 176,6
K^2FeCy^3 dissous $+$ $2ZnO,SO^3$ dissous $=$ $Zn^2FeCy^3 + 2KOSO^3$ dissous...........	$+$ 3,3
	286,9

d'où

$$x = 90^{Cal},9$$

CHAPITRE V.

FERRICYANURE DE POTASSIUM ET ACIDE FERRICYANHYDRIQUE.

I. — Ferricyanure de potassium.

1. J'ai employé, pour déterminer la chaleur de formation de ce corps, quatre procédés distincts, afin de vérifier l'exactitude de ces méthodes, les unes par les autres, par la concordance des résultats fournis.

Les deux premières méthodes employées ont consisté dans l'action du chlore et dans celle du brome sur le ferrocyanure de potassium dissous, soit en proportion théorique, soit avec un excès de ce dernier corps. Les résultats trouvés n'ont pas été concordants; c'est ce qui m'a fait chercher d'autres méthodes. J'ai alors utilisé la réaction du brome sur l'acide ferrocyanhydrique; mais cette méthode est peu précise, à cause de la facile altérabilité de la dissolution d'acide ferrocyanhydrique. La quatrième méthode procède dans un ordre inverse; on passe d'un ferricyanure au ferrocyanure correspondant. C'est l'action de l'acide iodhydrique sur le ferricyanure de zinc qui a été utilisée.

En outre, pour avoir la chaleur de formation du cyanure rouge solide, j'ai déterminé sa chaleur de dissolution. J'ai trouvé qu'un équivalent de cyanure rouge $K^3Fe^2Cy^6 = 329^{gr}$ en se dissolvant dans 400 H^2O^2 absorbe, vers 12°,5,

$$-14^{Cal},39, \quad -14^{Cal},45,$$

soit, en moyenne, $-14^{Cal},42$

2. *Première méthode.* — Action du brome sur le ferrocyanure de potassium. Le brome a été employé à l'état de dissolution titrée en proportion équivalente à celle de la dissolution de cyanure jaune. On a toujours trouvé que le ferrocyanure de potassium était complètement transformé en ferricyanure; une goutte de permanganate de potasse colorait la liqueur immédiatement, ce qui indiquait l'absence

de ferrocyanure. Trois expériences ont conduit aux nombres suivants :

$$+2^{Cal},135, \quad +1^{Cal},969, \quad +1^{Cal},902,$$

ou, en moyenne, $+2^{Cal},0$, vers 12°, pour la réaction

$$2K^2FeCy^3 \text{ diss.} + Br \text{ diss.} = KBr \text{ diss.} + K^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.}$$

On peut déduire de ces nombres la chaleur de formation depuis les éléments du ferricyanure de potassium solide.

État initial........ K^4, Fe^2, Cy^6 gaz, Br liquide
État final......... $K^3Fe^2Cy^6$ dissous, KBr dissous

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide....	x
$K^3Fe^2Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous...	$-14,4$
K + Br liquide = KBr dissous......	$+91,0$
$K^3Fe^2Cy^6$ dissous + KBr dissous......	$0,0$
	$x + 76,6$

Deuxième cycle.

	Cal
$K^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2(K^2FeCy^3)$ dissous.	$+353,2$
Br liquide = Br dissous..............	$+0,5$
$2K^2FeCy^3 + Br = KBr + K^3Fe^2Cy^6$..	$+2,0$
	$+355,7$

d'où

$$x = +279^{Cal},1.$$

3. *Deuxième méthode.* — Dans la deuxième série d'expériences on a employé un courant de chlore sec provenant d'un réservoir à acide sulfurique. On le faisait arriver dans un ballon dont le bouchon présentait trois ouvertures destinées à recevoir le tube amenant le chlore, une autre un tube large descendant comme le premier dans la dissolution de cyanure jaune et où l'on introduisait le thermomètre, la troisième recevait un tube que l'on ouvrait au début pour laisser échapper quelques bulles d'air jusqu'à ce que le chlore fût au con-

tact avec la dissolution de cyanure jaune. On le fermait alors et, en agitant le ballon, le chlore était absorbé. En opérant ainsi sans courant de gaz, le ballon ne perdait pas de poids par suite de la vapeur d'eau entraînée. Le ballon contenant la dissolution et le thermomètre étaient pesés avant et après l'expérience; on dosait en outre le ferrocyanure de potassium non transformé par une solution titrée de permanganate de potasse. Dans ces expériences on a toujours employé le chlore en quantité insuffisante, pour prévenir autant que possible l'action de ce gaz sur le ferricyanure de potassium formé et sur l'eau. Il y avait dans le ballon, à la fin de l'expérience, du chlorure, du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium; on s'est assuré que le mélange des solutions de ces corps ne donnait lieu à aucun phénomène thermique. La quantité de ferrocyanure transformé n'a pas concordé avec le poids du chlore employé; voici les résultats de trois expériences :

	I.	II.	III.
Chlore employé d'après la pesée du ballon....	2,357	1,808	1,463
Chlore utilisé dans la transf. du cyan. jaune...	2,122	1,638	1,320

C'est toujours très sensiblement la même quantité relative de chlore, un dixième, qui a produit une réaction différente. Cette réaction différente doit consister principalement dans l'action du chlore sur l'eau. Il y a aussi un composé vert qui se forme par l'action du chlore sur le ferricyanure produit; il se dépose à la longue; il était en très petite quantité.

Pour faire le calcul, on a rapporté la chaleur dégagée non pas au chlore employé, mais au chlore utilisé dans la transformation du cyanure jaune en cyanure rouge. Ce mode de calcul doit conduire à un résultat trop fort, puisque, dans le nombre ainsi calculé, se trouve la véritable chaleur de transformation, plus la chaleur dégagée dans les actions secondaires.

La réaction

$$2K^2FeCy^3 + Cl = KCl + K^3Fe^2Cy^6$$

a dégagé

$$+15^{Cal},0, \quad +14^{Cal},5, \quad +14^{Cal},2,$$

ou, en moyenne, $+14^{Cal},5$, vers 13°.

De là on conclut, comme précédemment, la chaleur de formation du ferricyanure de potassium.

État final	K^4, Fe^2, Cy^6 gaz, Cl gaz
État initial	KCl dissous $K^3Fe^2Cy^6$ dissous

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide.......	x
$K^3Fe^3Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous	$-14,4$
$K + Cl = KCl$ dissous..................	$+100,8$
$K^3Fe^2Cy^5 + KCl$ dissous...............	$0,0$
	$x + 86,4$

Deuxième cycle.

	Cal
$K^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2(K^2FeCy^3)$ dissous...	$+353,2$
$2K^2FeCy^3 + Cl = KCl + K^3Fe^2Cy^6$......	$+14,5$
	$367,7$

d'où

$$x = +281^{Cal},3.$$

Le manque de concordance des résultats trouvés, qui s'explique d'ailleurs par les actions secondaires du chlore sur l'eau et sur le ferricyanure de potassium, m'a fait chercher d'autres méthodes.

4. *Troisième méthode.* — On transforme l'acide ferrocyanhydrique en acide ferricyanhydrique au moyen du brome dissous; ce procédé exige que l'on connaisse les chaleurs de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique et de l'acide ferricyanhydrique, la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique; ce sont trois données de plus

que l'on introduit dans le calcul : aussi cette méthode est-elle moins directe, et par suite moins précise; d'ailleurs, les acides ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique sont plus altérables que leurs sels, ce qui peut entraîner une nouvelle cause d'erreur. Quoi qu'il en soit, on a trouvé que la réaction

$$2H^2FeCy^3 \text{ dissous} + Br \text{ dissous} = HBr + H^3Fe^2Cy^6$$

dégage $+2^{Cal},2$, vers 9°.

Ce nombre conduit au résultat suivant :

État initial.....	H^4, Fe^2, Cy^6, O^4, K^4, Br. diss.
État final.......	KBr, $K^3Fe^2Cy^6$, 4HO

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide	x
$K^3Fe^2Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous............	$-$ 14,4
$K + Br$ dissous $= KBr$ dissous	$+$ 90,5
$4H + 4O = 4HO$	$+$138,0
	$x + 214,1$

Deuxième cycle.

	Cal
$H^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2H^2FeCy^3$ dissous	$+$106,6
$2H^2FeCy^3$ dissous $+ Br = HBr + H^3Fe^2Cy^6$.....	$+$ 2,2
$4K + 4O = 4HO$ dissous....................	$+$329,2
$HBr + KO$ dissous $= KBr$ dissous $+ KO$........	$+$ 13,7
$H^4Fe^2Cy^6 + 3KO$ dis. $= K^3Fe^2Cy^6$ dis. $+ 3HO$..	43,5
	495,2

$$x = 281,1.$$

5. *Quatrième méthode.* — Nous avons employé déjà l'action du chlore et du brome sur le ferrocyanure de potassium. Calculons, avec le nombre donné par le brome, quelle serait la chaleur dégagée dans la réaction

$$2K^2FeCy^3 \text{ diss.} + I \text{ solide} = K^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.} + KI \text{ diss.}$$

si elle s'effectuait; on trouve qu'elle répond à une absorption de $-14^{Cal},2$; si on essaye de la réaliser, on trouve qu'elle est limitée par la réaction inverse; avec les sels de zinc la réaction inverse est au contraire complète. Lorsque l'on fait agir de l'acide iodhydrique sur du ferricyanure de zinc, il se forme du ferrocyanure de zinc et de l'iode est mis en liberté.

Voici comment l'on a opéré : au lieu d'acide iodhydrique on a pris un mélange à équivalents égaux d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium. On a formé en outre le ferricyanure de zinc dans la liqueur même au moyen de solutions équivalentes de sulfate de zinc et de ferricyanure de potassium. Il y avait donc quatre liqueurs à faire réagir. 1° On a vérifié que le sulfate de zinc et l'iodure de potassium mélangés ne donnaient lieu à aucun phénomène thermique. 2° On a mesuré la chaleur dégagée par un équivalent d'acide chlorhydrique sur le mélange précédent. 3° On a mesuré la chaleur dégagée par le ferricyanure de potassium sur le mélange des trois liqueurs. Enfin il était nécessaire pour le calcul de connaître la chaleur dégagée par la formation du ferrocyanure de zinc au moyen du ferrocyanure de potassium et du sulfate de zinc.

Voici le calcul :

État initial..... K^4, Fe^2, Cy^6, I, $4ZnOSO^3$ diss., HCl diss.
État final...... $2Zn^2FeCy^3$ précipité, $4KOSO^3$ diss., I solide.

Premier cycle.

	Cal
$2(K^2 + Fe + Cy^3) = 2K^2FeCy^3$ solide........	365,2
$2K^2FeCy^3$ solide $= 2K^2FeCy^3$ dissous	− 12,0
$2K^2FeCy^3$ diss. + $4ZnO, SO^3$ diss.	
$= 2Zn^2FeCy^3 + 4KOSO^3$.............	+ 6,6
$2Zn^2FeCy^3 + 4KO, SO^3 + I + HCl$..........	0,0
	359,8

Deuxième cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide	x
$K^3Fe^2Cy^6$ solide $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous	$-14,4$
$K + I$ solide $=$ KI dissous.....................	$+74,7$
KI dissous $+ 4ZnO, SO^3$.....................	$0,0$
(KI dis. $+ 4ZnO, SO^3$) $+$ HCl	$-2,2$
(KI dis. $+ 4ZnO, SO^3 +$ HCl) $+ K^3Fe^2Cy^6$ diss. ..	$+23,5$
	$x + 81,6$

De là on tire

$$x = 278^{Cal},2.$$

6. Voici, en résumé, les nombres donnés par ces méthodes :

		Cal
I.	K^2FeCy^3 et Br.........	$+279,1$
II.	K^2FeCy^3 et Cl.........	$+281,3$
III.	H^2FeCy^3 et Br.........	$+281,1$
IY.	$Zn^3Fe^2Cy^6$ et HI........	$+278,2$

La moyenne générale est $+279^{Cal},9$.

Nous adopterons la moyenne, $+278^{Cal},7$, des nombres donnés par les méthodes I et IV, qui sont les plus précises.

On peut calculer avec ce nombre la chaleur dégagée lorsque $1^{éq}$ de potassium s'unit au ferricyanure solide pour former $2^{éq}$ de ferrocyanure solide. On a :

État initial.....	K^4, Fe^2, Cy^6 gaz
État final......	$2K^2FeCy^3$ solide

Premier cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6 = K^3Fe^2Cy^6$ solide........	$+278,7$
$K + K^3FeCy^6$ solide $= 2K^2FeCy^3$ solide...	x
	$x + 278,7$

Deuxième cycle.

$K^4 + Fe^2 + Cy^6 = 2K^2FeCy^3$, solide .... $+365^{Cal},2$

d'où

$$x = 86^{Cal},5.$$

On a donc

$$K + K^3Fe^2Cy^6 = 2K^2FeCy^3, \text{ solide} \ldots\ldots \quad + 86^{Cal},5$$

C'est une quantité du même ordre de grandeur que la chaleur de formation du bromure ou de l'iodure de potassium :

$$K + \text{Br liquide} = \text{KBr solide} \ldots\ldots \quad + 96^{Cal},4$$
$$K + \text{I solide} = \text{KI solide} \ldots\ldots \quad + 80^{Cal},0$$

II. — Acide ferricyanhydrique.

1. Je n'ai pu obtenir cet acide à l'état cristallisé et pur par les méthodes indiquées dans les livres. Du reste, ce corps ne paraît pas avoir été obtenu pur : les produits fournis par les diverses méthodes proposées n'ont pu être analysés.

Gmelin a obtenu, en évaporant une solution de cet acide, des cristaux en aiguilles, mais en trop petite quantité pour pouvoir être analysés; j'ai repris l'étude de la préparation qu'il indique : action de l'acide sulfurique en proportion équivalente sur le ferricyanure de plomb. Il prépare le ferricyanure de plomb dont il se sert et qu'il n'a pas analysé par l'action de l'azotate de plomb sur le ferricyanure de potassium. En essayant ce procédé avec différentes proportions des deux sels, j'ai obtenu, soit un ferricyanure double de plomb et de potassium $Pb^2KFe^2Cy^6, 11HO$, composé connu qui se forme lorsqu'on emploie les deux sels à équivalents égaux, soit une combinaison bien cristallisée de ferricyanure de plomb et d'azotate de plomb lorsqu'on emploie $3^{éq}$ ou davantage d'azotate de plomb pour $1^{éq}$ de ferricyanure de potassium. Entre ces deux limites, j'ai essayé d'autres proportions qui m'ont donné un mélange des deux cristaux. Cette combinaison d'azotate de plomb et de ferricyanure de plomb peut être confondue avec le ferricyanure de plomb si l'on se borne seulement

au dosage du plomb. Les deux corps étant supposés anhydres, on trouve pour le ferricyanure de plomb 59,4 pour 100 de plomb et pour la combinaison 60,1 pour 100.

Si l'on traite ces cristaux par du cuivre et de l'acide sulfurique, il se dégage des vapeurs rutilantes. Chauffé dans le vide, ce corps détone en donnant du cyanogène, de l'acide carbonique et de l'azote.

J'ai dosé dans ce corps le carbone, le plomb, le fer et l'eau.

	Trouvé.	Calculé d'après la formule $Pb^3Fe^2Cy^6 + PbO, AzO^5 + 11HO$.
6Cy	20,52	19,83
4Pb	51,73	52,60
11HO	12,61	12,58
$AzO^5 + O$	8,28	7,88
Fe	6,86	7,11
	100,00	100,00

En outre, en traitant un certain poids de ce corps dissous dans l'eau par du sulfate de potasse et dosant le ferricyanure de potassium formé par le procédé volumétrique de C. Mohr, au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, on a trouvé 52,3 pour 100 de ferricyanure de plomb, la quantité théorique calculée d'après la formule $Pb^3Fe^2Cy^6 + PbO, AzO^5 + 11HO$ étant 53,6 pour 100.

Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique la dissolution de ce dernier composé, on obtient un mélange d'acide azotique et d'acide ferricyanhydrique, qui donne par évaporation des aiguilles brunes, mais c'est un produit altéré; il donne avec les sulfures alcalins la réaction des nitroprussiates.

2. J'ai essayé aussi l'action de l'acide chlorhydrique sur le ferricyanure de potassium, en traitant ensuite la li-

queur par l'éther ou par des mélanges d'alcool et d'éther, mais je n'ai obtenu ainsi que du ferricyanure de potassium.

Ce procédé, qui réussissait pour l'acide ferrocyanhydrique, est mauvais pour l'acide ferricyanhydrique. Les données thermiques relatives à ces deux acides nous permettront d'expliquer ce fait.

3. J'ai essayé aussi l'action de l'acide chlorhydrique sur le ferricyanure d'argent.

Ce corps a été préparé par l'action du ferricyanure de potassium sur un excès d'azotate d'argent. On y a dosé l'argent et le fer.

	Trouvé.	Calculé $Ag^3Fe^2Cy^6$.
Ag	59,60	60,44
Fe..............	10,50	10,44

Mais ce corps, traité par l'acide chlorhydrique, donne des matières bleuâtres et dégage de l'acide cyanhydrique; on n'a pas pu obtenir ainsi l'acide ferricyanhydrique.

4. *Étude thermique de l'acide ferricyanhydrique.* — J'ai suivi dans cette étude trois méthodes distinctes :

1° Action de l'acide sulfurique étendu sur le ferricyanure de potassium. Voici les nombres que j'ai obtenus en employant des quantités croissantes d'acide sulfurique; ces expériences ont été faites vers 12°.

			Cal
$K^3Fe^2Cy^6$	+ SO^3, HO,	dégage.......	+ 0,668
»	+ 2 »	»	+ 0,918
»	+ 3 »	»	+ 0,978
»	+ 6 »	»	+ 0,994
»	+ 12 »	»	+ 1,063
»	+ 15 »	»	+ 1,370

Ces nombres montrent qu'il se forme un équilibre complexe entre le bisulfate de potasse, l'acide sulfurique, le ferricyanure de potassium et l'acide ferricyanhydrique.

En prenant comme moyenne $+1^{Cal},0$ et en admettant que pour un excès d'acide on a la réaction

$$K^3Fe^2Cy^6 + 6HO, SO^3 = H^3Fe^2Cy^6 + 3KHS^2O^8,$$

on peut calculer la chaleur de neutralisation de l'acide ferricyanhydrique.

On a en effet :

État initial.. $3KO$ diss., $H^3Fe^2Cy^6$ diss., $6SO^3$, HO diss.
État final... $H^3Fe^2Cy^6$ diss., $3KHS^2O^8$ diss., $3HO$

Premier cycle.

$3KO$ diss. + $H^3Fe^2Cy^6$ diss. = $K^3Fe^2Cy^6$ diss. + $3HO$. x
$K^3Fe^2Cy^6 + 6SO^3, HO$ diss. + $3HO$
$= H^3Fe^2Cy^6 + 3KHS^2O^8$.................. $+1^{Cal},0$

$x + 1^{Cal},0$

Deuxième cycle.

$3KO$ diss. + $6SO^3$, HO diss. = $3KHS^2O^8$ diss... $+43^{Cal},8$

d'où

$$x = 42^{Cal},8 = 3 \times 14^{Cal},3.$$

2° Action de l'acide tartrique. J'ai dû d'abord déterminer la chaleur de formation du tartrate neutre et du tartrate acide de potasse, ainsi que la chaleur de dissolution du tartrate acide de potasse. J'ai trouvé pour ces quantités vers 12°

	Cal
$C^8H^6O^{12} + 2KO, HO = C^8H^4K^2O^{12}$ diss. + $4HO$....	+ 26,6
$C^8H^6O^{12} + KO, HO = C^8H^5KO^{12}$ précip. + $2HO$..	+ 23,6
$C^8H^5KO^{12}$ dissous dans 3000 H^2O^2...............	− 11,6

On a alors mélangé dans le calorimètre $3^{éq}$ d'acide tartrique et $1^{éq}$ de ferricyanure de potassium, de façon à précipiter toute la potasse à l'état de crème de tartre. La réaction dure quelque temps; lorsque la réaction a été terminée on a cessé d'observer le thermomètre, on a filtré

immédiatement la liqueur pour recueillir la crème de tartre précipitée. On en a trouvé $8^{gr},08$ au lieu de $26^{gr},62$, quantité théorique si tout le potassium avait été précipité (en tenant compte de la solubilité du tartrate acide de potasse). Si l'on admet que les $3^{éq}$ de base jouent le même rôle dans la saturation, ce que j'ai vérifié directement par la troisième méthode décrite plus loin, on peut calculer la chaleur de neutralisation de l'acide ferricyanhydrique. On a trouvé vers 12° pour la réaction :

$$K^3Fe^2Cy^6 + 3C^8H^6O^{12} = 3C^8H^5KO^{12} + H^3Fe^2Cy^6. \quad +9^{Cal},519$$

mais cette réaction n'a pas été effectuée complètement. On a recueilli $8^{gr},03$ de crème de tartre; il y en avait en outre $2^{gr},58$ dissous dans les 600^{cc} de la dissolution (calculé d'après la solubilité de la crème de tartre dans l'eau à 12°). Donc, en tout, $10^{gr},61$ de tartre formé; la quantité théorique est $29^{gr},2$: donc il faut multiplier $9^{Cal},519$ par $\frac{29,20}{10,61}$; cela donne $26^{Cal},2$.

Il faut tenir compte, en outre, de ce qu'une portion de la crème de tartre est restée en dissolution; il y en avait $2^{gr},58$ dans notre expérience, ce qui correspond à une absorption de chaleur de $0^{Cal},159$ pour la réaction effectuée et à $0^{Cal},159 \times \frac{20}{3} = 1,06$ pour la réaction rapportée à un équivalent de ferricyanure de potassium. Par conséquent,

$$K^3Fe^2Cy^6 \text{ diss.} + 3C^8H^6O^{12} = 3C^8H^5KO^{12} \text{ précip.} + H^3Fe^2Cy^6$$

dégage

$$26^{Cal},2 + 1^{Cal},06 = 27^{Cal},26.$$

Ceci permet de calculer la chaleur dégagée dans la neutralisation de l'acide ferricyanhydrique.

État initial.... $H^3Fe^2Cy^6$ dissous, $3KO$ dissous, $3C^8H^6O^{12}$ diss.
État final..... $H^3Fe^2Cy^6$ dissous, $3C^8H^5KO^{12}$ précip. $3HO$.

Premier cycle.

$3KO$ diss. $+ H^3Fe^2Cy^6$ diss. $= K^3Fe^2Cy^6$ diss. $+ 3HO$ x

$K^3Fe^2Cy^6$ diss. $+ 3C^8H^6O^{12}$

$= 3C^8H^5KO^{12}$ précip. $+ H^3Fe^2Cy^6$.......... $+ 27^{Cal},3$

$x + 27^{Cal},3$

Deuxième cycle.

$3KO$ diss. $+ 3C^8H^6O^{12}$

$= 3C^8H^5KO^{12}$ précip. $+ 3HO$ .... $+ 70^{Cal},8$

d'où

$$x = 43^{Cal},5 = 3 \times 14^{Cal},5.$$

3° J'ai préparé de l'acide ferricyanhydrique en dissolution mélangée avec de l'acide bromhydrique, en traitant par le brome une dissolution d'acide ferrocyanhydrique. J'ai opéré avec des proportions croissantes de potasse et j'ai trouvé les nombres suivants :

		Cal
$H^3Fe^2Cy^6 + HBr + KO,HO$	dégage.	$+ 14,62$
$H^3Fe^2Cy^6 + HBr + 2KO,HO$	» .	$+ 28,98$ ou $+ 2 \times 14,49$
$H^3Fe^2Cy^6 + HBr + 3KO,HO$	» .	$+ 42,32$ ou $+ 3 \times 14,44$
$H^3Fe^2Cy^6 + HBr + KO,HO$	» .	$+ 57,16$ ou $+ 3 \times 14,44 + 13,84$

La différence entre les deux derniers nombres est dans les limites d'erreur, la chaleur de neutralisation de l'acide bromhydrique étant $13^{Cal},8$ au lieu de $13^{Cal},7$. Du reste, une expérience de contrôle faite avec l'acide chlorhydrique, dont la chaleur de neutralisation est la même que celle de l'acide bromhydrique, a montré qu'en mélangeant une dissolution de ferricyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique il ne se produisait aucun phénomène thermique.

Ceci montre que les trois premiers équivalents de potasse neutralisent d'abord l'acide ferricyanhydrique, qu'il n'y a pas équilibre, en un mot, entre l'acide bromhydrique et

l'acide ferricyanhydrique. On a donc

			Cal
$H^3Fe^2Cy^6$	$+ KO, HO$	$= H^2KFe^2Cy^6$ diss...	$+ 14,6$
$H^2KFe^2Cy^6$	$+ KO, HO$	$= HK^2Fe^2Cy^6$ diss...	$+ 14,5$
$HK^2Fe^2Cy^6$	$+ KO, HO$	$= HK^2Fe^2Cy^6$ diss...	$+ 14,4$
et $H^3Fe^2Cy^6$	$+ 3KO, HO$	$= K^3Fe^2Cy^6$ dissous..	$+ 3 \times 14^{Cal},5$

L'acide ferricyanhydrique est bien un véritable acide tribasique, les trois équivalents de base jouant le même rôle dans la saturation.

Les nombres trouvés expliquent aussi pourquoi le procédé de préparation utilisé pour l'acide ferrocyanhydrique ne réussit plus ici. Chaque équivalent de potasse dégageant $+ 14^{Cal},5$ avec l'acide ferricyanhydrique ne peut être enlevé par l'acide chlorhydrique qui en dégage seulement $+ 13^{Cal},7$. Pour l'acide ferrocyanhydrique, la chaleur de neutralisation est très voisine, $+ 13^{Cal},8$, et l'on comprend que la présence de l'éther ou une question de concentration puisse renverser la réaction.

4. En résumé, voici les nombres obtenus :

	Cal
Avec l'acide sulfurique.......	$+ 3 \times 14,3$
Avec l'acide tartrique........	$+ 3 \times 14,5$
Avec l'acide ferricyanhydrique.	$+ 3 \times 14,5$

C'est ce dernier nombre, $+ 43^{Cal},5$, que nous adopterons On peut, avec cette donnée et la chaleur de formation du ferricyanure de potassium, calculer la chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique dissous à partir des éléments :

État initial.......	H^3, Fe^2, Cy^6 gaz, K^3, O^3,
État final........	$K^3Fe^2Cy^6$ dissous, $3HO$

Premier cycle.

	Cal
$H^3 + Fe^2 + Cy^6$ gaz $= H^3Fe^2Cy^6$ dissous	x
$3K + 3O = 3KO$ dissous....................	246,9
$H^3Fe^2Cy^6 + 3KO$ diss. $= K^3Fe^2Cy^6$ diss. $+ 3HO$.	$+ 43,5$
	$x + 290,4$

Deuxième cycle.

	Cal
$K^3 + Fe^2 + Cy^6$ gaz $= K^3Fe^2Cy^6$ dissous	264,3
$3H + 3O = 3HO$	103,5
	367,8

d'où

$$x = 77^{Cal},4.$$

CHAPITRE VI.

ACIDE SULFOCYANIQUE ET SULFOCYANATES.

I. — Sulfocyanate de potasse.

1. Pour former un sulfocyanate au moyen de composés dont on connaît la chaleur de formation, par une réaction susceptible d'être effectuée dans un calorimètre, j'ai employé l'action du trisulfure de potassium sur le cyanure de potassium ou de mercure.

La réaction est

$$KS^3 + KCy = KSCyS + KS.$$

2. Je l'ai vérifié de la façon suivante : si l'on opère en liqueur étendue, l'iode ne réagit pas, au moins pendant la durée de l'analyse, sur le sulfocyanate de potasse, mais il agit sur le monosulfure, le trisulfure et le cyanure de potassium. Supposons que l'on mélange un certain volume d'une solution de cyanure de potassium à un demi-équivalent par litre avec le même volume d'une solution de trisulfure de potassium à un demi-équivalent par litre. Si nous supposons qu'il n'y ait pas réaction, il faudra verser dans 10^{cc} par exemple du mélange 75^{cc} d'une solution d'iode à $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre avant que la teinte jaune de l'iode persiste (25^{cc} pour détruire le trisulfure et 50^{cc} pour le cyanure de potassium). Si au contraire nous supposons que la réaction a lieu, comme nous l'avons écrit, dans 10^{cc} de la liqueur, il faudra verser seulement 25^{cc}

d'iode correspondant au monosulfure formé. J'ai ainsi vérifié que la réaction n'était pas immédiate, mais qu'elle était complète après 30 ou 45 minutes. Cette méthode permet de doser la quantité de sulfocyanate de potasse formé à un moment quelconque. Prenons, en effet, 10^{cc} de la liqueur et supposons que la teinte jaune de l'iode reste permanente, lorsqu'on a ajouté $25 + n$ centimètres cubes de la dissolution d'iode; on en conclut que la fraction de la réaction non effectuée est représentée par $\frac{n}{50}$ et que la fraction de la réaction qui est effectuée est représentée par $\frac{50 - n}{50}$.

3. Cette réaction ne s'effectue pas instantanément au moins à la température ordinaire : elle dure un peu plus d'une demi-heure environ. Comme l'élévation de température est assez considérable, voisine de 4°, la correction acquiert une importance considérable; elle a varié entre le neuvième et le quarantième de la quantité mesurée. Comme mode de correction j'ai employé la méthode de Regnault et Pfaundler en calculant la perte ou le gain pendant chaque minute d'après la perte ou le gain observé avant et après l'expérience. Je me suis en outre assuré que la réaction était bien terminée, d'abord, comme je l'ai dit, au moyen d'une solution d'iode, et ensuite en remplaçant dans le calorimètre la liqueur par de l'eau distillée à la même température, pour voir si la loi du refroidissement était la même dans les deux cas, c'est-à-dire pour voir si la liqueur ne continuait plus à dégager de la chaleur. Craignant d'avoir, en employant ce procédé de correction, une correction systématiquement trop forte ou trop faible, je me suis arrangé de façon à avoir dans des expériences une correction positive et dans d'autres une correction négative, afin qu'en faisant la moyenne cette erreur systématique fût éliminée.

Voici le tableau des quatre expériences que j'ai faites avec cette réaction :

	Élévation de température observée.	Correction.	Élévation de température corrigée.	Calories.
	°		°	Cal
I......	3,437	+ 0,424	3,861	15,548
II......	3,471	+ 0,316	3,787	15,250
III.....	3,997	— 0,189	3,808	15,334
IV.....	3,959	— 0,089	3,870	15,584

ou en moyenne $+ 15^{\mathrm{Cal}},43$.

J'ai voulu aussi contrôler ce résultat au moyen de la même réaction, mais interrompue après dix minutes, par exemple, et calculée d'après la quantité de sulfocyanate réellement formée, cette quantité étant mesurée au moment même de l'arrêt de l'expérience au moyen de l'iode. Pour cela, à la dixième minute, on notait la température, on enlevait 10^{cc} avec une pipette et on les versait aussitôt dans un excès d'iode; la réaction était aussitôt arrêtée et on dosait l'excès d'iode au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude.

Voici les nombres d'une expérience :

Élévation de température après 10^{m}	$3^{\circ},284$
Correction......	$+ 0,157$
	$+ 3,441$

10^{cc} de la liqueur ont été versés dans 50^{cc} d'iode. Pour décolorer la liqueur il a fallu ajouter $21^{\mathrm{cc}},5$ d'une solution d'hyposulfite de soude équivalente à la liqueur d'iode, $28^{\mathrm{cc}},5$ d'iode ont donc été utilisés; par suite, d'après notre formule, $\frac{3,5}{50}$ de la réaction n'ont pas été effectués.

$$\frac{3,5}{50} = \frac{35}{500} = \frac{7}{100} \text{ réaction non effectuée.}$$

$$\frac{93}{100} \text{ réaction effectuée.}$$

Il faut donc multiplier l'élévation de température observée 3°,441 par $\frac{100}{93}$: cela conduit au nombre de calories suivant :

$$+ 14^{\text{Cal}},9.$$

C'est un nombre plus faible que celui que nous avions trouvé dans la première série d'expériences. Mais cette méthode de raisonnement ne s'applique que dans le cas où la réaction se fait sans qu'il se forme de combinaisons intermédiaires entre celles de l'état initial et de l'état final. Ce manque de concordance semble donc indiquer la présence de réactions intermédiaires.

Les vérifications faites au moyen de l'iode confirment cette opinion.

Si l'on trace deux courbes ayant toutes deux pour abscisses les minutes et pour ordonnées, l'une les quantités de chaleur corrigées, dégagées depuis le commencement de l'expérience, et l'autre les quantités de sulfocyanate réellement formées estimées par un dosage par l'iode, on trouve que ces deux courbes ne coïncident pas, et que leur écart dépasse les limites d'erreur des expériences. Les expériences suivantes, faites avec le trisulfure de potassium et le cyanure de mercure, viennent confirmer la même opinion. Cette réaction est longue ; elle dure sensiblement le même temps que la précédente ; cependant, dès le premier instant, tout le sulfure de mercure théorique est précipité ; la liqueur continue à dégager de la chaleur ; en même temps la liqueur a l'odeur de l'acide cyanhydrique, ce qui n'avait pas lieu dans la première série d'expériences.

Le dégagement de chaleur qui suit la précipitation du mercure et qui est assez considérable, environ la moitié de l'élévation totale de température, indique l'existence d'une réaction intermédiaire. Les nombres fournis par ces expériences pour la chaleur de formation du sulfocyanate de potasse sont un peu faibles ($85^{\text{Cal}},5$ au lieu de $87^{\text{Cal}},8$)

probablement parce que la réaction intermédiaire n'a pas lieu totalement, comme le montre la présence de l'acide cyanhydrique libre dans la liqueur.

4. Nous adopterons donc la moyenne $+15^{\mathrm{Cal}},4$ donnée par la première série d'expériences.

Il suffit d'ajouter à cette donnée la chaleur de dissolution du sulfocyanate de potasse pour pouvoir calculer la chaleur dégagée dans la formation de ce corps à l'état solide depuis les éléments.

Trois expériences ont donné vers 13° pour cette chaleur de dissolution dans 200 H^2O^2 :

$$-6^{\mathrm{Cal}},07, \quad -6^{\mathrm{Cal}},15, \quad -6^{\mathrm{Cal}},17,$$

ou, en moyenne, $-6^{\mathrm{Cal}},13$.

5. Nous allons, maintenant, calculer la chaleur de formation du sulfocyanate de potasse solide depuis les éléments au moyen des deux cycles suivants :

État initial...... K^2, S^3 octaédrique, Cy gaz.
État final....... KS dissous KSCyS dissous.

Premier cycle.

	Cal
$K + S^3 = KS^3$ dissous..................	+ 57,8
$K + Cy = KCy$ dissous	+ 64,7
$KS^3 + KCy = KS + KSCyS$ dissous	+ 15,4
	+ 137,9

Deuxième cycle.

	Cal
$K + S^2 + Cy = KSCyS$ solide..........	x
KSCyS solide = KSCyS dissous.........	− 6,1
$K + S = KS$ dissous..............	+ 56,2
KS dissous + KSCyS dissous..........	0,0
	x + 50,1

d'où

$K + S^2$ oct. + Cy gaz = KSCyS solide....	+ 87,8
$K + S^2$ oct. + Cy gaz = KSCyS dissous...	+ 81,7

On peut aussi, avec ces nombres, calculer la chaleur dégagée dans la réaction

$$KCy + S^2 = KSCyS, \text{ tous les corps solides :}$$

c'est $+ 20^{Cal},2$. La réaction $KCy + O^2 = KO, CyO$ dégage $+ 72^{Cal},0$. La chaleur de formation du cyanate de potasse est bien supérieure à celle du sulfocyanate, $+ 139^{Cal},6$ au lieu de $87^{Cal},8$.

II. — Acide sulfocyanique.

1. Il suffit, pour déterminer la chaleur de formation, de mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide sulfocyanique par la potasse.

Avec ce nombre et la chaleur de formation du sulfocyanate de potasse depuis les éléments, on a les données nécessaires.

L'acide sulfocyanique a été employé à l'état de dissolution. On l'avait préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur du sulfocyanure de mercure mis en suspension dans l'eau. L'excès d'acide sulfhydrique était ensuite enlevé en laissant la dissolution à l'air pendant quelque temps.

On a déterminé le titre de la liqueur au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent en présence d'une goutte de sulfate de peroxyde de fer.

La fin de la précipitation du sulfocyanate d'argent était nettement indiquée par la teinte de la liqueur qui, d'abord rouge de sang, devient incolore.

2. On a trouvé pour la quantité de chaleur dégagée par l'action de la potasse étendue sur cette dissolution :

$$HSCyS \text{ étendu} + KO, HO \text{ étendu} = KSCyS \text{ dissous}$$

dégage

$$+ 13^{Cal},97, \quad + 14^{Cal},05$$

ou, en moyenne, $+ 14^{Cal},0$ vers $15°$.

La chaleur de formation de l'acide sulfocyanique dissous se calcule dès lors au moyen des deux cycles suivants :

État initial.....	H, S^2, Cy gaz, K, O
État final......	KSCyS diss. HO

Premier cycle.

	Cal
$H + S^2$ + Cygaz = HSCyS dissous	x
K + O = KO dissous	82,3
HSCyS diss. + KO dissous = KSCyS diss. + HO..	14,0
	$x + 96,3$

Deuxième cycle.

	Cal
$K + S^2$ + Cygaz = KSCyS dissous.............	81,7
H + O = HO	34,5
	116,2

d'où

$$x = 19^{Cal},9.$$

III. — Sulfocyanates.

1. *Sulfocyanate de soude.* — Sa chaleur de formation a été déterminée à l'état dissous au moyen de l'acide sulfocyanique et de la soude étendue; on a trouvé, vers 14°,

$$+ 14^{Cal},14, \quad + 14^{Cal},13, \quad + 14^{Cal},09,$$

soit, en moyenne, $14^{Cal},12$.

De là on conclut sa chaleur de formation.

État initial....	H, S^2oct., Cy gaz, Na, O
Etat final.....	NaSCyS dissous HO

Premier cycle.

	Cal
$H + S^2$oct. + Cygaz = HSCyS dissous	19,9
Na + O = NaO dissous	77,6
HSCyS diss. + NaO diss. = NaSCy diss. + HO....	14,1
	111,6

Deuxième cycle.

	Cal
$Na + S^2oct + Cy gaz = NaSCyS$ dissous........	x
$H + O = HO$..............................	34,5
	$x + 34,5$

d'où

$$x = 77^{Cal},1.$$

2. *Sulfocyanate d'ammoniaque.* — La chaleur de formation a été déterminée par le même procédé au moyen de l'acide sulfocyanique dissous et de l'ammoniaque. On a mesuré en outre sa chaleur de dissolution. On a trouvé pour cette quantité, vers 12°,

$$-5^{Cal},60, \quad -5^{Cal},66, \quad -5^{Cal},76, \quad -5^{Cal},64,$$

ou, en moyenne, — $5^{Cal},67$.

Calculons sa chaleur de formation à l'état solide; on a trouvé, vers 14°,5,

$$HSCyS \text{ diss.} + AzH^3 \text{ diss.} = AzH^4SCy \text{ diss.}$$

dégage

$$+12^{Cal},55, \quad +12^{Cal},57, \quad +12^{Cal},53,$$

ou, en moyenne, + 12°,55.

État initial..... $H^4, S^2oct., Cy gaz, Az, H,$
État final...... AzH^4SCyS dissous.

Premier cycle.

	Cal
$H + S^2oct + Cy gaz = HSCyS$ dissous.........	+ 19,9
$Az + H^3 = AzH^3$ dissous....................	+ 21,0
$HSCyS$ dissous + AzH^3 diss. = AzH^4SCy^3 diss...	+ 12,5
	+ 53,4

Deuxième cycle.

$Az + H^4 + S^2oct. + Cy gaz = AzH^4SCyS$ solide.	x
AzH^4SCyS solide = AzH^4SCy dissous.........	$-5^{Cal},7$
	$x - 5^{Cal},7$

d'où

$$x = 59^{Cal},1.$$

On a donc :

$Az + H^4 + S^2 oct + Cy gaz = AzH^4SCyS$ solide.... $+ 59^{Cal},1$
$Az + H^4 + S^2 oct + Cy gaz = AzH^4SCyS$ dissous.. $+ 53^{Cal},4$

3. *Sulfocyanate d'argent.* — J'ai précipité du sulfocyanate d'argent d'une solution d'azotate d'argent par l'acide sulfocyanique.

La réaction

$$AgO, AzO^5 + HSCyS = AgSCyS + HO, AzO^5$$

a dégagé, vers 13°, 5,

$$+ 22^{Cal},44.$$

On conclut de là :

État initial.....	Ag, S^2 oct., Cy gaz, AzO^5 étendu, O, H
État final......	AgSCyS précip. HO, AzO^5

Premier cycle.

	Cal
$Ag + O = AgO$	3,5
$H + S^2$ oct + Cy gaz = HSCyS diss.	19,9
$AgO + AzO^5$ étendu = AgO, AzO^5 diss.	5,2
AgO, AzO^5 + HSCyS étendu = AgSCyS précip. + $HOAzO^5$	22,4
	51,0

Deuxième cycle.

	Cal
$Ag + S^2$ oct. + Cy gaz = AgSCyS précip.	x
$H + O = HO$	$+ 34,5$
$AgSCyS + AzO^5$ étendu	0,0
	$x + 34,5$

d'où

$$x = 16^{Cal},5.$$

4. *Sulfocyanate de plomb.* — On a précipité l'acétate neutre de plomb par le sulfocyanure de potassium.

On a trouvé, vers 14°, que la réaction

$C^4PbH^3O^4 + KSCyS = PbSCyS + C^4H^3KO^4$
dégage........................ $+3^{Cal},66$, $+3^{Cal},71$

ou, en moyenne, $+3^{Cal},68$.

Ceci permet de calculer la chaleur de formation du sulfocyanate de plomb.

État initial ..... Pb, O, $C^4H^4O^4$ étendu, S^2 oct, Cy gaz, K
État final...... PbSCyS précip. $C^4H^3KO^4$ dissous, HO

Premier cycle.

	Cal
Pb + O = PbO..............................	+ 26,7
PbO + $C^4H^4O^4$ étendu = $C^4H^3PbO^4$ diss........	+ 6,5
K + S^2oct. + Cy gaz = KSCyS diss.............	+ 81,7
$C^4H^3PbO^4$ + KSCyS = PbSCyS + $C^4H^3KO^4$....	+ 3,7
	+ 118,6

Deuxième cycle.

	Cal
Pb + S^2oct + Cy gaz = PbSCyS...............	x
K + O = KO diss...........................	+ 82,3
KO diss. + $C^4H^4O^4$ étendu = $C^4H^3KO^4$ diss.......	+ 13,3
	x + 95,6

d'où

$$x = +23^{Cal},0.$$

5. *Sulfocyanate de mercure.* — Le sulfocyanate de mercure a été précipité d'une solution de chlorure de mercure par le sulfocyanate de potasse. On a trouvé, vers 13°,5, les nombres :

$$+7^{Cal},35, \quad +7^{Cal},29$$

ou, en moyenne, $+7^{Cal},32$ pour la réaction

$$HgCl + KSCyS = HgSCyS + KCl.$$

On conclut de là sa chaleur de formation.

État initial....... Hg liq., K, S^2oct., Cy gaz, Cl gaz
État final........ KCl diss. HgSCyS précip.

Premier cycle.

	Cal
$Hg + Cl = HgCl$ diss.	$+ 29,8$
$K + S^2 + Cy = KSCyS$ diss.	$+ 81,7$
$HgCl + KSCyS = HgSCyS$ précip. $+ KCl$ diss.	$+ 7,3$
	$+ 118,8$

Deuxième cycle.

	Cal
Hg liq. $+ S^2$ oct. $+ Cy$ gaz $= HgSCyS$ précip.	x
$K + Cl = KCl$ dissous	$+ 100,8$
	$x + 100,8$

d'où

$$x = +18^{Cal},0.$$

6. Si l'on rapproche ces différents nombres des chaleurs de formation des chlorures, bromures et iodures analogues, on trouve que les chaleurs de formation des divers sulfocyanates depuis les éléments sont toutes intermédiaires entre les chaleurs de formation des bromures et des iodures.

	M + Br.	$M + S^2 + Cy$.	M + I.
H	+ 29,5	+ 19,9	+ 13,2
K	+ 96,4	+ 87,8	+ 80,0
Na	+ 86,4	+ 77,1	+ 70,1
AzH^3	+ 67,2	+ 59,1	+ 50,6
Pb	+ 34,5	+ 23,0	+ 21,0
Hg	+ 26,4	+ 18,0	+ 17,0
Ag	+ 23,7	+ 16,5	+ 10,5

L'action des diverses bases étudiées sur l'acide sulfocyanique le range pour les métaux alcalins et le plomb entre l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, pour le mercure et l'argent, à côté de l'acide sulfhydrique.

CONCLUSIONS.

1° J'ai préparé le cyanure de sodium pur à l'état anhydre; j'ai obtenu deux hydrates de ce corps. J'ai mesuré les chaleurs de formation et de dissolution de ces corps.

2° Le cyanure de baryum a été préparé à l'état anhydre; j'ai obtenu deux hydrates de ce corps. Pour le strontium, j'ai décrit l'hydrate que le cyanure forme avec l'eau. Dans la décomposition de la dissolution concentrée de cyanure de calcium, j'ai réussi à isoler un produit intermédiaire, un oxycyanure analogue à l'oxychlorure connu. J'ai mesuré les données thermiques relatives à tous ces corps.

3° J'ai préparé le cyanure de zinc et réussi à l'obtenir cristallisé. Je n'ai pas obtenu de cyanure de plomb par les méthodes indiquées dans les livres, mais toujours un oxycyanure décrit par Erlenmeyer. Pour le cadmium, j'ai obtenu à la fois le cyanure déjà connu et un oxycyanure non étudié. J'ai aussi préparé un nouvel oxycyanure de mercure. J'ai mesuré les chaleurs de formation et de dissolution de ces différents corps.

4° J'ai repris l'étude de l'acide ferrocyanhydrique et mesuré les chaleurs de formation et de dissolution de quelques ferrocyanures.

5° J'ai déterminé la chaleur de formation du ferricyanure de potassium et étudié l'acide ferricyanhydrique.

6° J'ai enfin mesuré les quantités de chaleur qui interviennent dans la formation de l'acide sulfocyanique et des sulfocyanates les plus importants.

Je consigne dans le tableau suivant les principaux résultats obtenus dans ces recherches.

Chaleurs de formation des cyanures.

Composants.	Composés.	Chaleur dégagée, le composé solide.	Chaleur dégagée, le composé dissous.
		Cal	Cal
Na + Cy gaz..........	NaCy	+ 60,4	+ 59,9
Sr + Cy + 4HO solide.	SrCy, 4HO	+ 60,8	58,7
Ca + Cy............	CaCy	»	+ 57,67
Zn + Cy	ZnCy	+ 29,3	»
Cd + Cy............	CdCy	+ 20,0	»

Chaleurs de formation des oxycyanures.

Composants.	Composé.	Chaleur dégagée, le composé solide.	Chaleur dégagée, le composé dissous.
		Cal	
3CaO diss. + CaCy diss. + 15 HO liq.	3CaO, CaCy, 15HO	+ 5,73	»
2PbO + Pb + Cy + HO sol....	2PbO, PbCy, HO	+ 8,9	»
CdO + 2CdCy sol. + 5HO sol..	CdO, 2CdCy, 5HO	+ 11,0	»
HgO + HgCy solide..........	HgO, HgCy	+ 1,3	»
HgO + 3HgCy solide..........	HgO, 3HgCy	+ 4,7	»

Acide cyanhydrique dissous sur bases dissoutes.

	Cal
BaO diss. + HCy diss. = BaCy diss....	+ 3,17
SrO diss. + HCy diss. = SrCy diss....	+ 3,13
CaO diss. + HCy diss = CaCy diss....	+ 3,22
ZnO diss. + HCy diss. = ZnCy sol.....	+ 6,7
CdO diss. + HCy diss. = CdCy diss....	+ 7,0

Chaleurs de formation des hydrates.

	Cal
NaCy sol. + 4HO sol. = NaCy, 4HO sol.	+ 1,03
NaCy sol. + HO sol. = NaCy, HO sol.	— 0,21
BaCy sol. + HO sol. = BaCy, HO sol.	+ 1,22
BaCy sol. + 2HO sol. = BaCy, 2HO sol.	+ 1,73

Chaleurs de neutralisation des acides ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique et sulfocyanique, l'acide et la base, tous deux dissous.

Bases.	H^2FeCy^3.	$H^3Fe^2Cy^6$.	HSCyS.
	Cal	Cal	Cal
1er KO........	+ 13,56	+ 14,6	+ 14,0
2e KO.........	+ 14,20	+ 14,5	»
3e KO.........	»	+ 14,4	»
NaO........	»	»	+ 14,12
1er AzH^3.......	+ 12,7	»	+ 12,55
2e AzH^3.......	+ 11,7	»	»
1er BaO........	+ 14,58	»	»
2e BaO........	+ 13,28	»	»

Bases.	H^2FeCy^3.	$H^3Fe^2Cy^6$.	HSCyS
	Cal		Cal
1er CaO........	+ 14,2	»	»
2e CaO........	+ 14,0	»	»
ZnO........	+ 20,2	»	»
PbO........	»	»	+ 12,1
AgO........	»	»	+ 27,6
HgO........	»	»	+ 17,1

Ferrocyanures et ferricyanures.

Composants.	Composés.	Chaleur dégagée, le composé solide.	Chaleur dégagée, le composé dissous.
		Cal	Cal
$Fe + H^2 + Cy^3$...........	H^2FeCy^3	+ 53,1	+ 53,3
$Fe + Ca^2 + Cy^3 + 12HO$ sol.	$Ca^2FeCy^3, 12HO$	+ 156,2	+ 153,9
$Fe + Zn^2 + Cy^3$...........	Zn^2FeCy^3	+ 90,9	»
$K^3 + Fe^2 + Cy^6$..........	$K^3Fe^2Cy^6$	+ 278,7	+ 264,3
$H^3 + Fe^2 + Cy^6$..........	$H^3Fe^2Cy^6$	+ 77,4	»

Sulfocyanates.

Composants.	Composés.	Chaleur dégagée, le composé solide.	Chaleur dégagée, le composé dissous.
		Cal	Cal
$H + S^2$ oct. + Cy gaz..	HSCyS	»	+ 19,9
$K + S^2$ oct. + Cy gaz .	KSCyS	+ 87,8	+ 81,7
$Na + S^2$ oct. + Cy gaz .	NaSCyS	»	+ 77,1
$Az + H^4 + S^2 + Cy$....	AzH^4SCyS	+ 59,1	+ 53,4
$Pb + S^2 + Cy$........	PbSCyS	+ 23,0	»
$Ag + S^2 + Cy$........	AgSCyS	+ 16,5	»
$Hg + S^2 + Cy$........	HgSCyS	+ 18,0	»

Chaleurs de dissolution.

	Cal
NaCy........................	− 0,5
NaCy, HO....................	− 1,0
NaCy, 4HO...................	− 4,4
BaCy........................	+ 0,89
BaCy, HO....................	− 1,05

		Cal
$BaCy, 2HO$	—	2,28
$SrCy, 4HO$	—	2,07
H^2FeCy^3	+	0,2
$(AzH^4)^2FeCy^3, 3HO$	—	3,4
$Ba^2FeCy^3, 6HO$	—	5,7
$Ca^2FeCy^3, 12HO$	—	2,3
$K^3Fe^2Cy^6$	—	14,4
$KSCyS$	—	6,13
AzH^4SCyS	—	5,67

DE LA RECONCENTRATION DE L'ÉNERGIE MÉCANIQUE DE L'UNIVERS (¹);

PAR M. W.-J. MACQUORN RANKINE.

Les remarques qui suivent m'ont été suggérées par un Mémoire de sir William Thomson, sur la tendance qui existe, dans la nature, à la dissipation ou à la diffusion indéfinie de l'énergie mécanique originellement accumulée en des centres de puissance.

Chaque jour s'accumulent les preuves expérimentales d'une loi dont on a longtemps conjecturé l'existence, à savoir que les différentes sortes d'énergies physiques de l'Univers sont mutuellement convertibles; que la somme totale de l'énergie physique, manifestée sous forme de mouvement visible et de puissance mécanique, de chaleur, de lumière, de magnétisme, d'électricité, de réactions chimiques, ou même sous d'autres formes encore incomprises, est invariable. Les transformations de ces diffé-

(¹) *On the reconcentration of the mechanical energy of the Universe,* Mémoire lu devant la British Association, à Belfast, le 2 septembre 1852, et publié par le *Philosophical Magazine* de novembre 1852.

rents modes de l'énergie, de l'une de ces formes de puissance en une autre, et leur transfert d'une partie de matière à une autre, constituent les phénomènes qui font l'objet de la Physique expérimentale.

Le professeur William Thomson a démontré ce fait, qu'il existe, au moins dans l'état présent du monde, comme une tendance prédominante à la conversion de toutes les autres formes de l'énergie physique en chaleur, et à la diffusion uniforme de la chaleur dans toute la matière. La forme sous laquelle nous trouvons, en général, l'énergie primitivement accumulée, est celle d'un emmagasinement de puissance chimique, constitué par des éléments non combinés. La combinaison de ces éléments développe de l'énergie sous forme de courants électriques, dont une partie peut être employée à décomposer les corps et reconvertie ainsi en une source de puissance chimique; le reste est nécessairement converti en chaleur, dont une partie seulement peut être employée à l'analyse des composés ou à la reproduction des courants électriques. Si le reste de cette chaleur est employé à dilater une substance élastique, il peut se convertir entièrement en mouvement visible ou en une accumulation de puissance mécanique visible, par exemple en soulevant des poids, pourvu que la substance élastique puisse se détendre jusqu'à ce que la température tombe au point qui correspond à une absence absolue de chaleur; mais si cette condition n'est pas remplie, une partie seulement de la chaleur, déterminée par la chute de température du corps travailleur, peut être convertie, et le reste de l'énergie demeure à l'état de chaleur. D'un autre côté, tout le mouvement visible est nécessairement converti finalement en chaleur par l'intermédiaire du frottement.

C'est ainsi qu'il se manifeste, dans l'état actuel du monde connu, une tendance vers la conversion de toute l'énergie physique en la seule forme de chaleur.

La chaleur tend, d'autre part, à se diffuser uniformément, par conduction et par rayonnement, jusqu'à ce que toute la matière ait atteint la même température.

Il existe donc, conclut le professeur Thomson, autant que nous connaissons l'état actuel de l'Univers, une tendance vers une condition dans laquelle toute l'énergie physique serait à l'état de chaleur, et cette chaleur tellement diffusée que toute la matière serait à la même température, de sorte qu'il y aurait une fin de tous les phénomènes physiques.

Si étendue que paraisse cette hypothèse, elle semble néanmoins solidement fondée sur les données de l'expérience, et représenter véritablement l'état présent de l'Univers, autant que nous le connaissons.

Mon but est maintenant de faire voir comment on peut concevoir qu'il puisse se présenter, à quelque époque indéfiniment éloignée, un état de l'Univers tout opposé, dans lequel l'énergie actuellement dissipée pourrait se reconcentrer en des foyers, et de nouvelles accumulations de puissance chimique surgir des composés inertes qui se forment continuellement aujourd'hui.

Il doit exister, entre les atmosphères des corps célestes, un milieu matériel capable de transmettre la chaleur et la lumière; et l'on peut admettre comme presque certain que ce milieu interstellaire est parfaitement transparent et diathermane, c'est-à-dire, incapable de convertir la chaleur ou la lumière, qui est une espèce de la chaleur, de la forme rayonnante en la forme fixe ou conductible.

S'il en est ainsi, ce milieu interstellaire doit être incapable d'acquérir une température quelconque, et toute la chaleur qui arrive, sous la forme conductible, aux limites de l'atmosphère d'une planète ou d'une étoile, doit y être entièrement convertie, partie en mouvement ordinaire par l'expansion de l'atmosphère, partie en forme rayonnante.

Le mouvement ordinaire se convertira de nouveau en chaleur, de sorte que la chaleur rayonnante est la forme dernière vers laquelle tendent toutes les énergies physiques, et c'est sous cette forme que ces énergies se dissipent, des corps célestes, à travers le milieu interstellaire.

Supposons maintenant que, dans toutes les directions autour du monde visible, le milieu interstellaire ait des bornes, au delà desquelles se trouve l'espace vide.

Si cette hypothèse était vraie, la chaleur qui rayonne de l'univers serait, dès qu'elle rencontrerait ces limites, totalement réfléchie et finalement reconcentrée en des foyers. A chacun de ces foyers, on pourrait s'attendre à ce que l'intensité de la chaleur fût telle, que si une étoile éteinte, parvenue à l'état de masse inerte, arrivait à y passer dans le cours de ses mouvements, elle serait volatilisée et résolue en ses éléments; il se reformerait ainsi une réserve de puissance chimique, aux dépens d'une quantité équivalente de chaleur rayonnante.

Et ainsi, bien que, d'après ce que nous pouvons voir du monde connu, sa condition paraisse tendre continuellement vers une diffusion uniforme de toutes les énergies physiques sous forme de chaleur rayonnante, vers l'extinction des étoiles et la cessation de tous les phénomènes, nous entrevoyons néanmoins, pour l'Univers tel qu'il est actuellement créé, la possibilité qu'il renferme en lui-même les moyens de reconcentrer ses énergies physiques, de renouveler son activité et sa vie.

Car, autant que nous le savons, ces phénomènes opposés peuvent se manifester en même temps, et quelques-uns des objets lumineux, que nous voyons dans les lointaines régions de l'espace, être, non pas des étoiles, mais des foyers dans l'éther interstellaire.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR LA MÉTHODE DE M. THOULET, RELATIVE A LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE;

PAR M. H. LAGARDE,
Agrégé (Faculté des Sciences de Montpellier).

Méthodes employées. — La connaissance des coefficients de conductibilité des divers minéraux et des roches est d'une importance considérable au point de vue des théories physiques et géologiques. Même pour les substances amorphes, on ne possède qu'un petit nombre de résultats, encore d'une incertitude assez grande. Pour appliquer à ces corps les méthodes précises fondées sur la loi de variation de la température dans les barres de petite section, il faudrait obtenir ces substances en barres prismatiques homogènes de longueur et de section suffisantes, ce qui serait impraticable.

On ne peut donc appliquer ni la méthode de Despretz et les dispositions plus précises de MM. Wiedemann et Franz, ni le procédé de M. Forbes pour l'étude de l'état stationnaire; les expériences de M. Neuman et de M. Angström sur l'état variable exigent aussi l'emploi de barres prismatiques d'assez grande longueur. Les expériences plus récentes de MM. Kirchhoff et Hansemann [1] s'appliquent à des cubes de dimensions assez grandes, quoique moins considérables, mais qu'il serait néanmoins impossible d'obtenir pour la plupart des minéraux et des roches. On se trouve donc réduit à l'emploi des substances en plaques.

Péclet [2] avait entrepris cette étude de la transmission de

[1] *Annalen der Physik und Chemie*, t. IX, p. 1; 1880.
[2] *Traité de la chaleur*, 3e edition, t. III, p. 455; Paris, 1860.

la chaleur à travers une lame peu conductrice à l'état stationnaire; mais les résultats qu'il a obtenus par son procédé manquent d'exactitude, et ses méthodes ne sont pas applicables dans le cas de corps assez bons conducteurs.

L'emploi du thermomètre de contact de Fourier ([1]) ne peut que donner des indications sur la valeur relative des coefficients de conductibilité des plaques sur lesquelles on le pose; mais il ne permet pas d'obtenir une fonction algébrique exacte de la valeur de ces coefficients.

Méthode de l'état variable. — Abandonnant les procédés fondés sur l'observation des plaques à l'état stationnaire, les expériences instituées par M. Thoulet montrent que, pendant l'état variable d'une plaque, il est aisé d'obtenir des nombres indiquant la facilité plus ou moins grande des substances amorphes à transmettre la chaleur.

La face inférieure d'une plaque étant maintenue à des températures constantes, il a déterminé, pour des épaisseurs connues, le temps nécessaire pour faire passer la surface supérieure, d'une température fixe θ_1 à une autre température fixe θ_2. La fusion de deux index de nature différente, s'opérant dans des conditions identiques, permet de reconnaître l'instant où l'on arrive aux températures θ_1 et θ_2. — Dans les conditions expérimentales qu'indique M. Thoulet, et qui sont d'une haute importance pour obtenir des valeurs comparables, la régularité et la similitude des courbes construites à l'aide des résultats montrent que ces déterminations sont susceptibles d'une grande précision et que les nombres obtenus doivent avoir une relation directe avec les coefficients de conductibilité des solides employés. C'est l'étude des conditions analytiques de ces phénomènes que je me suis proposé de développer.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. 291; 1828.

Conditions expérimentales. — 1° Nous supposerons la plaque parfaitement dressée, de manière à s'appliquer exactement sur le bloc de fer qui fournit une température constante. Dans ces conditions, pour une plaque illimitée, les surfaces isothermes, à un instant quelconque, seraient des plans parallèles à la base. Mais, pour la plaque de section finie, on peut négliger l'influence des parois latérales, puisque l'on s'est assuré que l'on obtenait les mêmes temps, quelle que fût la position des index sur la plaque, pourvu qu'ils ne fussent pas trop voisins des bords. Les dimensions indiquées sont donc suffisantes pour que, dans la partie centrale, tout se passe comme dans une plaque indéfinie.

2° Il est bon de remarquer aussi que l'épaisseur des couches de peinture à la gouache pour les côtés, et de papier d'étain pour les bases, est assez petite pour qu'il n'existe aucune différence sensible de température entre les deux faces de ces revêtements. L'on réalise ainsi la condition de donner aux plaques même conductibilité extérieure.

3° La masse des index est assez petite pour que l'on puisse admettre qu'ils ne modifient pas l'état de la face supérieure. Leur fusion n'absorbe qu'une quantité très faible de chaleur, et, par suite, a lieu à l'instant même où la face supérieure atteint la température de fusion.

4° Le thermomètre placé dans le bloc indiquant une température a, constante pendant un temps très supérieur à la durée d'une mesure, M. Thoulet a constaté expérimentalement que la base supérieure du bloc très conducteur atteint, pendant ce temps, une température très peu différente et constante, puisque l'état stationnaire est établi dans le bloc. Si la plaque est bien dressée, cette température est aussi celle de la face inférieure de la plaque, puisqu'elle est en contact avec le bloc par une paroi excessivement mince, d'une substance très conductrice, et

qu'il ne peut exister de différence finie de température entre les points infiniment voisins des points de contact (¹).

5° Dans les conditions indiquées pour l'étuve, la température de l'air ambiant reste constante pendant la durée d'une expérience. Cette température varie avec la température initiale que l'on choisit pour la face supérieure du bloc ; mais ces deux valeurs s'accroissent de quantités proportionnelles, entre les limites de température choisies, ainsi que le montre la ligne droite représentative de ces variations; g étant la température extérieure et a celle de la face supérieure du bloc, on a donc toujours $g = pa + q$, les valeurs de p et de q étant connues à l'aide du tracé graphique.

6° Pour des températures même assez élevées du bloc, la différence entre la température de l'air ambiant et la série des valeurs comprises entre θ_1 et θ_2 est toujours assez faible, et les effets du contact avec l'air et du rayonnement peuvent s'exprimer par un seul terme $h\,(u - g)$, u étant la température de la face supérieure de la plaque. Le coefficient de conductibilité extérieure h, quoique le même à cause de la feuille d'étain pour toutes les plaques à la même température, varie avec u et g suivant les lois du refroidissement ; mais les limites de variation de ces températures sont assez resserrées pour que l'on puisse prendre la valeur moyenne de h comme coefficient constant de conductibilité extérieure entre ces limites. De même, le coefficient de conductibilité intérieure k sera le coefficient moyen entre les températures θ_1 et θ_2, et ces températures étant assez rapprochées, la détermination de ce coefficient moyen aura une importance pratique assez considérable, soit que l'on admette pour le coefficient absolu une varia-

(¹) Wiedemann et Franz, *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXIX, p. 497; 1853.

tion notable (Nichol et Forbes), soit que cette variation soit assez faible (Lorenz), avec la température.

Étude analytique de l'état variable. — Dans les conditions expérimentales où nous sommes placés, considérons une plaque indéfinie, limitée par deux plans parallèles. — La température de tous les points d'un plan parallèle aux faces, variable avec le temps, dépend de la distance x du plan à la face *supérieure*. u_1 étant à l'époque t, la température de ce plan, on a donc $u_1 = f(t, x)$.

La quantité de chaleur cédée par les molécules de l'unité de surface du plan aux molécules infiniment voisines, pendant le temps dt, sera $k \frac{du_1}{dx} dt$, u décroissant en même temps que x. Pour un plan situé à la distance ε infiniment petite du premier, la température au même temps t est

$$u_2 = f(t, x + \varepsilon) = u_1 + \varepsilon \frac{du_1}{dx}$$

et la quantité de chaleur fournie par l'unité de surface est

$$k \frac{du_2}{dx} dt = k \left(\frac{du_1}{dx} + \varepsilon \frac{d^2 u_1}{dx^2} \right) dt$$

pour le même temps dt.

La différence

$$k \left(\frac{du}{dx} + \varepsilon \frac{d^2 u}{dx^2} \right) dt - k \frac{du}{dx} dt = k\varepsilon \frac{d^2 u}{dx^2} dt$$

représente la quantité de chaleur accumulée entre les deux surfaces. L'élévation de température qui en résulte, $\frac{du}{dt} dt$, dans le volume ε, correspond à une quantité de chaleur $\frac{du}{dt} dt \, \varepsilon \mathrm{DC}$, C étant la chaleur spécifique et D la densité de la substance. On a donc

$$k \frac{d^2 u}{dx^2} dt = \mathrm{DC} \frac{du}{dt} dt,$$

et, en posant $\frac{k}{\mathrm{DC}} = \gamma^2$, on obtient l'équation différentielle connue relative à l'état variable

$$(1) \qquad \frac{du}{dt} = \gamma^2 \frac{d^2 u}{dx^2}.$$

Dans toute l'épaisseur de la plaque, les valeurs de u doivent satisfaire à cette relation. Mais, pour la surface terminale en contact avec l'air ($x = 0$), la quantité de chaleur qui passe pendant le temps dt, $k\frac{du}{dx}dt$ se perd en partie par suite de la présence de l'air; cette perte peut s'exprimer par $h(u - g)\,dt$, et, en écrivant que la chaleur restante détermine l'élévation de température de cette face, on aura

$$k\frac{du}{dx} - h(u - g) = \mathrm{DC}\frac{du}{dt}.$$

D'où, en posant $\frac{h}{\mathrm{DC}} = \delta^2$, l'équation différentielle relative à la surface terminale devient

$$(2) \qquad \left[\gamma^2 \frac{du}{dx} - \delta^2 (u - g) = \frac{du}{dt}\right]^{x=0}.$$

Pour intégrer, posons

$$u = b - \frac{b - a}{l} x + z,$$

l étant l'épaisseur de la plaque, b une constante dont on déterminera la valeur et z une fonction de x et de t. Alors, pour $x = l$, $u = a$ et $z = 0$. Par ce changement de variable, on a

$$\frac{du}{dx} = \frac{a - b}{l} + \frac{dz}{dx}, \qquad \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{d^2 z}{dx^2}, \qquad \frac{du}{dt} = \frac{dz}{dt},$$

et les équations différentielles deviennent

$$(3)\qquad \frac{dz}{dt}=\gamma^2\frac{d^2z}{dx^2},$$

$$(4)\qquad \left[\gamma^2\left(\frac{a-b}{l}+\frac{dz}{dx}\right)-\delta^2\left(b-\frac{b-a}{l}x+z-g\right)=\frac{dz}{dt}\right]^{x=0}.$$

Or on peut prendre la valeur de b de manière à poser

$$\gamma^2\frac{a-b}{l}-\delta^2 b+\delta^2 g=0,$$

d'où

$$b=\frac{\delta^2 gl+\gamma^2 a}{\delta^2 l+\gamma^2},$$

et les équations différentielles sont alors

$$(\mathrm{A})\qquad \frac{dz}{dt}=\gamma^2\frac{d^2z}{dx^2},$$

$$(\mathrm{B})\qquad \left(\gamma^2\frac{dz}{dx}+\delta^2\frac{b-a}{l}x-\delta^2 z=\frac{dz}{dt}\right)^{x=0}.$$

Pour intégrer l'équation (A), posons, suivant le procédé général, $z=e^{mx+n^2t}$. Cette valeur sera solution particulière de l'équation (A) si l'on a

$$n^2=m^2\gamma^2,$$

d'où

$$m=\pm\frac{n}{\gamma}.$$

En réunissant les deux intégrales particulières que l'on en déduit, on aura encore une solution particulière en prenant

$$z=C_1e^{\frac{n}{\gamma}x+n^2t}+C_2e^{-\frac{n}{\gamma}x+n^2t}.$$

Cette solution, pour être acceptable, doit satisfaire aux conditions relatives aux limites. Pour $x=l$, on doit

avoir $z = 0$, quel que soit t. Donc

$$C_1 e^{\frac{nl}{\gamma}} + C_2 e^{-\frac{nl}{\gamma}} = 0,$$

d'où

$$C_2 = -C_1 \frac{e^{\frac{nl}{\gamma}}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}.$$

L'intégrale particulière est donc de la forme

$$(\mathrm{C}) \qquad z = \frac{C_1 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x} \right),$$

Condition à la surface. — Cette valeur de z doit satisfaire aussi à l'équation à la surface (B), quel que soit t. En substituant, cette équation de condition devient

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{C_1 \gamma^2 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(\dfrac{n}{\gamma} e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} + \dfrac{n}{\gamma} e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x} \right) + \delta^2 \dfrac{b-a}{e} x \\ \quad - \dfrac{C_1 \delta e^{2n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x} \right) = \dfrac{C_1 n^2 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma}x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma}x} \right) \end{array} \right\}^{x=0}.$$

Par suite, on doit avoir, en faisant $x = 0$ et en supprimant le facteur commun $\dfrac{C_1 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}}$,

$$n\gamma \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} + e^{\frac{nl}{\gamma}} \right) - \delta^2 \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}} \right) = n^2 \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}} \right),$$

ou bien

$$e^{\frac{nl}{\gamma}} (n\gamma + \delta^2 + n^2) = e^{-\frac{nl}{\gamma}} (\delta^2 + n^2 - n\gamma).$$

En mettant cette relation sous la forme

$$e^{\frac{2nl}{\gamma}} = \frac{\delta^2 + n^2 - n\gamma}{\delta^2 + n^2 + n\gamma},$$

on voit qu'il faut que $\frac{2nl}{\gamma}$, et par suite $\frac{nl}{\gamma}$, soit plus petit que 1, puisque, quel que soit n, la fraction du second membre est plus petite que 1. Par conséquent, la relation étant conservée sous sa première forme, on peut négliger, dans les développements de $e^{\frac{nl}{\gamma}}$ et de $e^{-\frac{nl}{\gamma}}$, les puissances supérieures de $\frac{nl}{\gamma}$ et prendre

$$\left(1+\frac{nl}{\gamma}+\frac{n^2l^2}{1.2.\gamma^2}\right)(\delta^2+n^2+n\gamma)$$
$$=\left(1-\frac{nl}{\gamma}+\frac{n^2l^2}{1.2.\gamma^2}\right)(\delta^2+n^2-n\gamma),$$

ou bien

$$n\gamma+\frac{nl}{\gamma}(\delta^2+n^2)+\frac{n^2l^2}{1.2.\gamma^2}n\gamma=0.$$

La solution $n=0$ n'est pas admissible, puisque l'on aurait alors $z=0$ et $u=b-\frac{b-a}{l}x$, ce qui correspond au cas (¹) d'une plaque dont les deux faces sont maintenues à des températures constantes a et b pendant l'état stationnaire. On aura donc

$$n^2=-\frac{2}{l}\frac{(\gamma^2+l\delta^2)}{(l+2)}.$$

Dans les limites d'approximation admises et qui seront justifiées encore par la concordance des résultats, n^2 ne peut donc prendre qu'une seule valeur, définie par la relation précédente.

L'intégrale particulière

$$\text{(C)}\qquad z=\frac{C_1e^{n^2t}}{e^{\frac{-nl}{\gamma}}}\left(e^{\frac{-nl}{\gamma}}e^{\frac{n}{\gamma}x}-e^{\frac{nl}{\gamma}}e^{-\frac{n}{\gamma}x}\right)$$

(¹) VERDET, *Conférences de Physique à l'École Normale*, 1re Partie, p. 11.

deviendra l'intégrale générale de l'équation (A) aux différentielles partielles, si l'on attribue à n toutes les valeurs qu'il peut prendre et si l'on fait la somme des expressions ainsi obtenues. Cette intégrale générale, solution du problème, sera donc

$$z = \sum \frac{C_1 e^{n^2 t}}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma} x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma} x} \right).$$

Mais n^2 ne pouvant prendre qu'une seule valeur, le terme $e^{n^2 t}$ sort du signe Σ, et l'on a

$$z = e^{n^2 t} \sum \frac{C_1}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} e^{\frac{n}{\gamma} x} - e^{\frac{nl}{\gamma}} e^{-\frac{n}{\gamma} x} \right).$$

Expériences de M. Thoulet. — Si, dans les expériences de M. Thoulet, on prend l'origine des temps au moment de la fusion du premier index, pour $x = 0$ et $t = 0$, on doit avoir $u = \theta_1$ et $z = \theta_1 - b$; et pour $x = 0$ et $t = T$, on aura $u = \theta_2$ et $z = \theta_2 - b$. Pour ces deux époques, l'intégrale générale donne

$$\theta_1 - b = \sum \frac{C_1}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}} \right),$$

$$\theta_2 - b = e^{n^2 T} \sum \frac{C_1}{e^{-\frac{nl}{\gamma}}} \left(e^{-\frac{nl}{\gamma}} - e^{\frac{nl}{\gamma}} \right),$$

et, en divisant membre à membre, les termes sous le signe Σ étant identiques dans les deux expressions, on aura

$$\frac{\theta_2 - b}{\theta_1 - b} = e^{n^2 T},$$

ou bien, en remplaçant n^2 par sa valeur,

$$\frac{\theta_2 - b}{\theta_1 - b} = e^{-\frac{2}{l} \frac{\gamma^2 + l\delta^2}{l+2} T};$$

c'est la relation qui lie les diverses quantités inconnues ou mesurées, dans la méthode que l'on a suivie.

Relation entre les temps et les températures initiales du bloc. — En remplaçant $b\gamma^2\delta^2$ par leurs expressions, la relation précédente devient

$$\frac{\theta_2(hl+k)-(hgl+ka)}{\theta_1(hl+k)-(hgl+ka)}=e^{-\frac{2}{C}\frac{k+lh}{Dl(l+2)}T}.$$

On peut actuellement établir la forme de la relation qui lie la différence des temps T à la température a du bloc, et que les expériences de M. Thoulet lui ont permis de représenter graphiquement.

θ_2 étant plus grand que θ_1, la fraction du premier membre est plus grande que 1. T étant plus grand que 1, il faut que $\frac{k+lh}{DC(l+2)}$ soit beaucoup plus petit que 1. En développant l'exponentielle du second membre, on peut donc négliger les puissances supérieures du coefficient de T, et cela d'autant plus légitimement que T n'aura pas une valeur très grande, c'est-à-dire que l'on ne prendra pas pour a une valeur trop petite.

En remplaçant g par sa valeur, on peut donc prendre

$$\frac{hl(\theta_2-q)+\theta_2 k-a(k-p)}{hl(\theta_1-q)+\theta_1 k-a(k-p)}=1+n^2T.$$

La relation qui lie T à la température a du bloc, dans des limites assez étendues, est donc de la forme

$$\frac{A-(k-p)a}{B-(k-p)a}=1+n^2T,$$

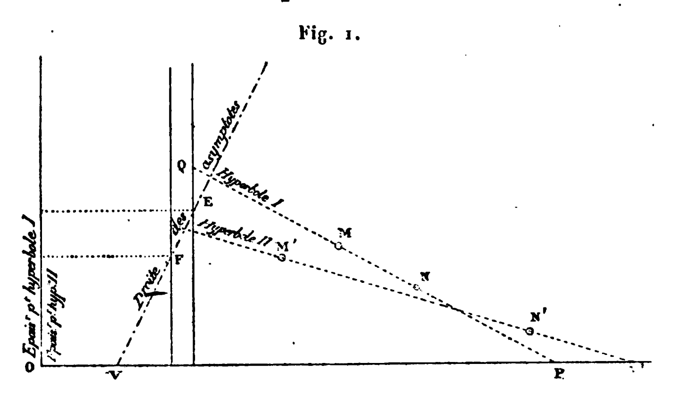
ou bien

$$(k-p)n^2Ta-Bn^2T+A-B=0;$$

c'est l'équation d'une hyperbole équilatère dont l'une des asymptotes est l'axe des a; l'autre est parallèle à l'axe des T et à une distance de l'origine égale à $\frac{B}{k-p}$. Par suite,

deux points M et N (*fig.* 1) suffisent pour déterminer cette hyperbole, et deux expériences pour une épaisseur déterminée feront connaître ces points.

Fig. 1.



Tracé graphique. — En menant par ces deux points M et N une sécante, cette droite rencontre l'axe des a en un point P.

En prenant sur cette sécante, à partir du point M, une distance MQ = NP et en abaissant de ce point une perpendiculaire sur l'axe des abscisses, on aura la seconde asymptote. Le tracé graphique de l'hyperbole s'achève alors facilement. La coïncidence de l'hyperbole ainsi tracée au moyen de deux points et des courbes obtenues par M. Thoulet par un grand nombre de déterminations montre que les approximations admises sont tout à fait de l'ordre des erreurs d'expérience.

Variations de l'asymptote avec l'épaisseur. — La variation d'épaisseur de la plaque fait déplacer la seconde asymptote. x étant l'abscisse à l'origine de cette asymptote et y l'épaisseur correspondante, on a

$$x = \frac{B}{k - p},$$

d'où l'on tire

$$(k - p)x = hy(\theta_1 - q) + \theta_1 k.$$

Cette dernière relation est l'équation d'une droite et la construction de cette droite permettra de trouver l'abscisse à l'origine de l'asymptote correspondant à une épaisseur quelconque. Pour cela, il suffit d'opérer avec deux épaisseurs connues (deux expériences pour chaque épaisseur), et de construire les asymptotes correspondantes. En prenant pour abscisses les abscisses à l'origine des asymptotes et pour ordonnées les épaisseurs, on aura deux points E, F de la droite (*fig.* 1), et par suite on connaîtra les abscisses à l'origine des secondes asymptotes correspondant à une épaisseur quelconque. La droite EF jouant un rôle important dans la discussion, nous l'appellerons *droite des asymptotes.*

Relation entre les temps et les épaisseurs pour une même température initiale. — La relation

$$\frac{hl(\theta_2 - q) + \theta_2 k - a(k - p)}{hl(\theta_1 - q) + \theta_1 k - a(k - p)} = 1 - \frac{2k + ez}{DCl(l + 2)} T$$

donne la nature de la courbe qui lie les épaisseurs aux temps pour une même température initiale a. On en tire, en effet,

$$\begin{aligned} DCl(l+2)[hl(\theta_2 - q) + \theta_2 k - a(k-p) - hl(\theta_1 - q) - \theta_1 k + a(k-p)] \\ = -2(k + lh)[hl(\theta_1 h - q) + \theta_1 k - a(k-p)]T, \end{aligned}$$

ou bien, en supprimant le facteur commun $lk + lh$ qui ne peut être nul, puisque k et h sont positifs et que l ne peut avoir de valeur négative, on aura

$$DCl(l+2)(\theta_2 - \theta_1) = -2[hl(\theta_1 - q) + \theta_1 k - a(k-p)]T.$$

L'équation est donc de la forme

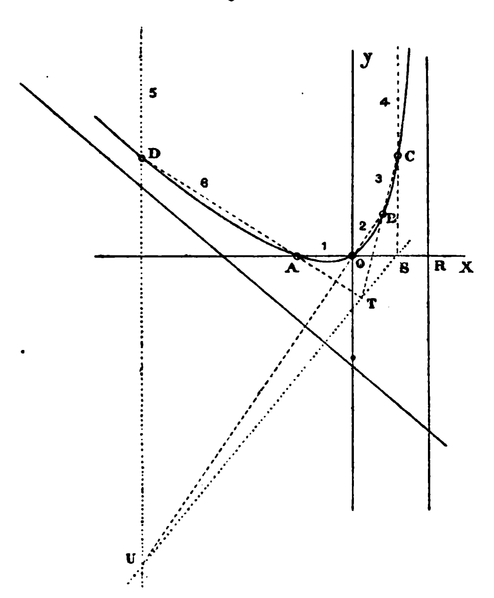
$$\begin{aligned} DC(\theta_2 - \theta_1)x^2 + 2h(\theta_1 - q)xy \\ + 2DC(\theta_2 - \theta_1)x + 2[\theta_1 k - a(k-p)]y = 0, \end{aligned}$$

ou bien

$$A'x^2 + 2B'xy + 2D'x + 2E'y = 0.$$

La courbe est une hyperbole ayant une de ses asymptotes parallèle à l'axe des y. Elle passe par l'origine et par le point A (*fig.* 2), pour lequel $x = -2$ et $y = 0$, puisque $D' = A'$.

Fig. 2.



Construction graphique des hyperboles épaisseur-temps. — On peut obtenir deux autres points B, C de la courbe au moyen des hyperboles température-temps, puisque, pour chacune des deux épaisseurs prises expérimentalement, on déduit de ces courbes la valeur du temps correspondant à une température initiale quelconque a. Le théorème de l'hexagone inscrit de Pascal, appliqué aux points AOBC et à un point à l'infini dans la direction de l'asymptote parallèle à Oy, permet alors de trouver facilement un cinquième point de la courbe. Joignant AO, OB, BC, il suffit de mener par le point C une parallèle à Oy et par le point A une droite quelconque. Les intersections

des côtés 1-4, 3-6 permettent de construire la droite TS qui est coupée au point U par le côté 2. En menant par le point U une parallèle à l'asymptote, on a le côté 5, et l'intersection des côtés 5 et 6 donne un point D de la courbe. On pourra ainsi contruire autant de points que l'on voudra de la courbe.

On peut aussi construire graphiquement l'asymptote parallèle à O,y, dont l'abscisse à l'origine est

$$OR = -\frac{\theta_1 k - a(k-p)}{h(\theta_1 - q)}.$$

Car cette abscisse à l'origine, variable avec la température initiale a, n'est autre chose que la valeur de y déduite de la droite des asymptotes en faisant $x = a$. Cette asymptote construite, on pourra facilement en déduire la seconde avec un point de la courbe.

La construction graphique de ces hyperboles sera d'un grand secours pour contrôler si les températures initiales du bloc sont prises dans des limites convenables pour satisfaire à l'approximation admise, c'est-à-dire pour amener la coïncidence entre la courbe exponentielle expérimentale et l'hyperbole théorique. Dans le cas des expériences de M. Thoulet, l'accord est complet. On n'a donc qu'à prendre pour limite des épaisseurs et des températures les valeurs qu'il indique dans son Mémoire.

Résistance thermique. — Comme caractéristique des substances employées, M. Thoulet prend la résistance thermique, c'est-à-dire le temps nécessaire pour faire passer la face supérieure d'une lame d'épaisseur 1, de la température θ_1 à la température θ_2, la température initiale du bloc étant 100. Cette résistance thermique se déterminera graphiquement, puisque c'est l'ordonnée correspondant à l'abscisse 1 pour l'hyperbole épaisseur-temps correspondant à 100°, que l'on peut construire par la mé-

thode précédente. Mais cette résistance étant donnée par la formule

$$T = -\frac{DCl(l+2)(\theta_2-\theta_1)}{2[hl(\theta_1-q)+\theta_1 k - a(k-p)]},$$

dans laquelle $l = 1$ et $a = 100$, on peut remarquer que l'équation de la droite des asymptotes est

$$hy(\theta_1 - q) + \theta_1 k - x(k-p) = 0.$$

Par suite, la résistance thermique est proportionnelle au produit DC et en raison inverse de la distance du point ($y = 1$, $x = 100$) à la droite des asymptotes.

Coefficient de conductibilité intérieure. — Cette droite des asymptotes permet de trouver le coefficient de conductibilité intérieure, puisque l'abscisse à l'origine de cette droite (*fig.* 1) est

$$OV = \alpha = \frac{\theta_1 k}{k-p},$$

d'où l'on tire

$$k = \frac{\alpha p}{\alpha - \theta_1},$$

expression dans laquelle toutes les quantités sont connues ou mesurées.

Dans le cas des expériences de M. Thoulet, on a

$$p = \text{tang}\,37^\circ 20' = 0{,}762 \quad \text{et} \quad \theta_1 = 50^\circ.$$

Pour les trois échantillons particuliers sur lesquels il a expérimenté, on a :

	α.	k.	Résistance thermique.
Fer..........	54	10,26	42,3
Anhydrite....	72	4,56	56,4
Verre........	70	2,66	122,4

Ces résultats montrent que, par la méthode indiquée, on peut obtenir la valeur du coefficient de conductibilité

des diverses substances. L'emploi des tracés graphiques permet de trouver simplement cette valeur, puisque tout se réduit en somme à faire deux expériences sur deux épaisseurs différentes et à construire les secondes asymptotes de deux hyperboles et la droite qui lie leurs abscisses à l'origine à l'épaisseur.

On peut donc, avec deux plaques de même substance et d'épaisseurs différentes assez faibles, trouver, par quatre déterminations de temps exécutées rapidement, soit la résistance thermique, soit le coefficient de conductibilité, qui constituent une constante caractéristique importante pour les minéraux ou les roches soumis à l'expérience.

En étendant à d'autres corps le principe de cette méthode, nous nous proposons d'en montrer toute la généralité.

LE FER EN BARRE TRANSFORMÉ EN ACIER PAR CÉMENTATION.

NOUVELLE THÉORIE [1];

PAR R. SYDNEY MARSDEN.

C'est un fait bien connu que si l'on place du fer en barre de manière à le faire alterner avec des couches successives de charbon de bois en poudre dans un fourneau convertisseur, et qu'on expose ce fer à une température voisine de la chaleur rouge, le carbone s'introduit dans le fer en barre et le transforme en acier. Ce procédé, qui demande une période de temps variant entre sept et dix ou onze jours, est connu sous le nom de *procédé de cémentation*.

La manière dont le carbone s'introduit dans l'intérieur de la barre de fer est une opération anormale (unique en

[1] *Journal of the Chemical Society*, avril 1881.

son genre, dans la Chimie) qui n'a jamais reçu une application satisfaisante.

Pour expliquer cette transformation extraordinaire, on a proposé trois théories différentes, qui peuvent se résumer de la manière suivante.

I. — Théorie fondée sur l'occlusion des gaz.

Cette théorie est celle qui est le plus généralement acceptée, comme donnant l'explication la plus probable du phénomène. Elle fut mise en avant pour la première fois par Leplay (Gay-Lussac, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1846); elle admet que la conversion du fer en acier est due entièrement à l'action de l'oxyde de carbone.

L'oxygène de l'air interposé primitivement entre les parcelles du carbone est converti en oxyde de carbone, qui s'introduit entre les pores de la barre par le pouvoir occlusif du fer, est ainsi dépouillé de la moitié de son carbone par le métal et converti en acide carbonique. L'acide carbonique alors tend à s'échapper par diffusion et, se trouvant en contact avec une plus grande quantité de carbone, est transformé de nouveau en oxyde de carbone, qui, par une nouvelle occlusion dans le fer, est encore une fois dépouillé d'une partie de son carbone, et ainsi de suite; l'oxyde de carbone jouerait ainsi le rôle d'un véhicule amenant le carbone à l'intérieur du fer en barre. La seconde théorie peut être exposée en peu de mots.

II. — Théorie fondée sur la combinaison.

On suppose que la couche superficielle du fer en barre, en contact avec le charbon solide, se combine avec lui de manière à former un carbure de fer. On suppose encore que le carbure de fer ainsi produit et formant la couche la plus extérieure communique son carbone à la couche de fer en contact avec lui, qui, à son tour, le passe à la couche

suivante, et ainsi de suite jusqu'à ce que le carbone ait pénétré dans l'intérieur de la barre. La couche superficielle se combine de nouveau avec une nouvelle quantité de carbone qui suit la même voie, jusqu'à ce que toute la barre soit complètement carburée. Le professeur Percy dit : « Dans cette théorie, il est facile de comprendre comment la surface la plus extérieure de métal se carbure, mais on ne comprend pas facilement pourquoi elle abandonne le carbone à la couche placée immédiatement en contact avec elle, la seconde à la troisième, et ainsi de suite jusqu'à ce que le centre de la barre de fer, quelle que soit l'épaisseur de cette barre, ait reçu tout ce qu'il peut absorber de cet élément : addition continuelle de carbone extérieur sans que rien vienne remplacer ce qui manque, puisque toutes les couches tour à tour se communiquent le carbone. » (*Iron and steel*, t. II, p. 110; 1864.) Si nous admettons qu'il se produise une combinaison chimique, question encore très indécise pour moi, pourquoi une couche céderait-elle son carbone à une autre.

III. — Théorie fondée sur la dissolution.

Relativement à cette théorie, le même auteur fait la remarque suivante : « Si ce phénomène présente quelque analogie avec la dissolution, il paraît quelque peu plus intelligible; car le fer, tout en ne se trouvant pas à l'état de fusion, est excessivement chaud, et ses molécules ont par cela même acquis une excessive liberté de mouvement. » (*Ibid.*) Cette théorie peut se comprendre plus facilement; elle n'en est pas moins très improbable; car, avant que le carbone puisse être dissous ou transporté mécaniquement, comme elle l'indique, il faudrait qu'il se produisît distinctement des courants de transport, tels qu'on n'en pourrait obtenir à moins que le fer ne fût à l'état de fusion.

IV. — Nouvelle théorie, fondée sur la diffusion.

Dans un Mémoire sur la *Diffusion d'une poudre impalpable dans un corps solide* (*Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, t. X, p. 712) j'ai démontré que, si du carbone amorphe, en poudre impalpable, est mis en contact avec de la porcelaine à une température bien au-dessus du rouge, mais pas assez forte pour faire fondre cette porcelaine, et qu'on laisse le charbon en contact pendant un certain nombre d'heures, le charbon diffuse dans toute la porcelaine et finit par la traverser complètement.

Il est évident (comme je le fais remarquer dans le Mémoire en question) qu'il y a analogie dans les deux cas, et cela nous montre précisément quel rôle joue le charbon dans la conversion du fer en acier, par les procédés de cémentation.

A l'état de poudre impalpable, le carbone se diffuse dans les barres de fer, pendant qu'elles sont à l'état de dilatation et de ramollissement, diffusion lente, l'opération demandant de sept à dix jours pour être terminée. Ainsi me semble expliquée d'une manière simple la question controversée jusqu'ici de la conversion du fer en acier par le procédé de cémentation, ce qui rend inutile la théorie fondée sur l'*occlusion des gaz*.

Voici une objection que l'on fera peut-être : il n'est pas prouvé que, dans mes précédentes expériences, le carbone, au lieu d'avoir pénétré dans la porcelaine par diffusion, n'y ait pas été mis en liberté par réaction de composés de fer qu'elle contenait, comme lorsque des briques ferrugineuses sont exposées à des gaz contenant CO, il se forme, à leur intérieur, un dépôt de charbon solide, en vertu de la réaction de Bell.

C'est dans des creusets de porcelaine de Berlin que ces phénomènes ont été observés. La quantité de fer que contiennent ces creusets est excessivement petite (nullement comparable à celle que contiennent les briques ferrugineuses) et certainement insuffisante pour expliquer la présence d'une aussi grande quantité de charbon (comme c'était le cas) par la théorie mentionnée ci-dessus de l'action décomposante du fer sur CO; en outre, le charbon déposé de cette manière ne pourrait guère être en parcelles assez grandes pour être visibles au microscope. Enfin, j'ai constaté, dans ces expériences, que le charbon se trouvait en plus grande proportion dans la glaçure du creuset (laquelle ne contenait certainement pas de fer) et dans les parties du creuset les plus proches du charbon. Pour mon compte, je suis parfaitement convaincu que le carbone est entré dans le creuset par un procédé de diffusion; si même on venait à prouver que du charbon se soit fixé à l'intérieur d'une porcelaine exposée à une atmosphère de CO, cela ne me prouverait pas que la diffusion n'ait pas aussi joué un rôle dans ces expériences.

Ce fait que l'on peut, par un procédé de cémentation, extraire le carbone du fer solide aussi bien que l'y introduire, semble prouver en faveur de la « théorie de diffusion » et démontrer que le carbone, dans l'acier de cémentation, n'est pas à l'état de combinaison avec le fer, comme l'exigeraient les théories d'occlusion et de combinaison, mais seulement à l'état amorphe et extrêmement divisé.

Le professeur Percy rappelle que, « si l'on place de la fonte dans de la poudre d'hématite rouge, et qu'on la maintienne pendant deux ou trois jours à la chaleur rouge-cerise, elle perd du carbone, elle arrive à un haut degré de malléabilité, et est convertie en ce que l'on appelle *fonte malléable*. »

Le D[r] W.-A. Miller a publié l'analyse suivante du métal avant et après cette opération :

		Avant.		Après.
Densité		7,684		7,718
Carbone combiné	2,217	2,800	0,434	0,880
Carbone non combiné	0,583		0,446	
Silicium		0,951		0,409
Aluminium		trace		trace
Soufre		0,015		0,000
Phosphore		trace		trace
Sable		0,502		»

Il résulte de là que les quatre cinquièmes du carbone combiné paraissent avoir été éliminés, tandis que le carbone non combiné ou graphite n'a presque pas subi de diminution. La disparition de plus de la moitié de la silice semble un fait très remarquable, et je ne peux l'expliquer en aucune manière. J'ai consulté le D[r] Miller à ce sujet, et il m'a assuré qu'il n'y a pas lieu de mettre en doute l'exactitude du résultat. (PERCY, *Iron and steel,* p. 110; 1864.)

Les expériences ci-dessus du professeur Miller paraîtraient confirmer ma manière de voir.

Le charbon existant dans la barre de fer à l'état amorphe, impalpable (dans la supposition que le carbone n'est pas à l'état de combinaison avec le fer), peut sortir des pores du métal de la même manière qu'il s'y est introduit, par diffusion; mais les écailles de carbone graphitique, étant trop grandes pour passer à travers les pores du fer et en sortir par diffusion, sont retenues; cependant une minime portion de graphite pourrait être assez ténue pour s'échapper ainsi, ce qui expliquerait la petite différence que l'on trouve dans l'analyse.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVI (5e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air.

Pl. II et III. — Recherches sur les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air.

ERRATUM.

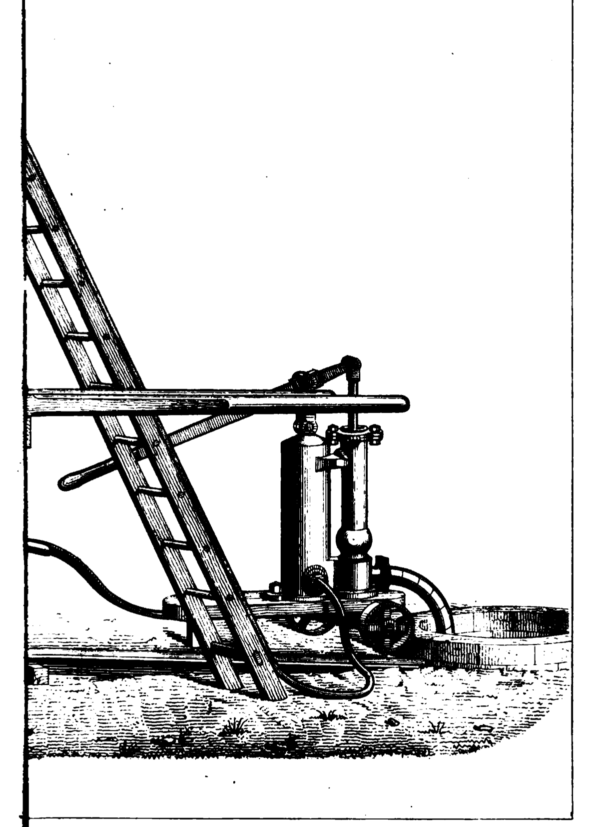
Page 156, *au lieu de* la fig. 4, *lisez* la fig. 3.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXVI (5e SÉRIE).

7444 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

par Mr. J. Reiset.

DES CHAMPS.



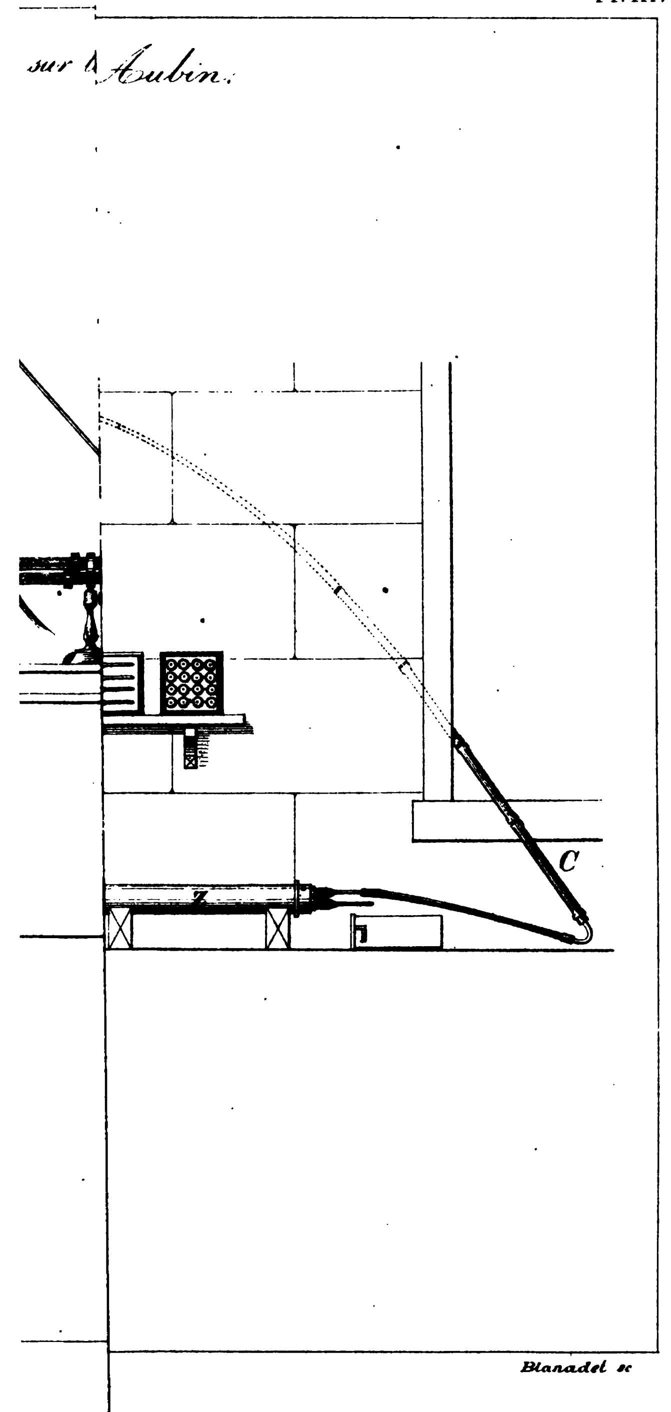
Blanadet sc

...Aubin.

d

Blanadet sc.

sur l. Aubin.



Blanadet sc

